COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MARDI 4 JUIN 1895.

PRÉSIDENCE DE M. LŒWY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. *Neumann,* Correspondant de la Section de Géométrie, décédé à Kœnigsberg le 23 mai dernier.

Notice sur les travaux de M. Neumann, par M. J. BERTRAND.

« Franz Neumann, professeur de Physique et de Minéralogie à l'Université de Königsberg, avait débuté dans la Science, il y a plus de soixante-dix ans déjà, par de beaux travaux de Minéralogie. Il ne tarda pas à tourner ses études vers la Physique, et, par un beau Mémoire *Sur la théorie des ondulations,* présenté à l'Académie de Berlin en 1835, il a pris rang parmi les maîtres de la Science. Neumann fut conduit, comme Cauchy, mais par des voies très différentes, à considérer les vibrations lumineuses comme s'ef-

fectuant dans le plan de polarisation auquel Fresnel les croyait perpendiculaires; il a su suivre dans les plus minutieux détails, toujours d'accord avec l'observation, les conséquences mathématiques de son hypothèse. Mais la théorie de Fresnel n'est elle-même contredite par aucune expérience, le doute subsiste donc, et les discussions sans cesse renouvelées resteront, quelles qu'en soient les conclusions, un glorieux hommage au savant et profond physicien qui les a fait naître.

» Le Mémoire de Neumann sur l'induction a montré de nouveau la grande habileté mathématique de son auteur. Neumann y traduit, par des formules générales, les découvertes de Faraday et les règles de Lenz; c'est à lui que l'on doit l'expression du potentiel d'un système de deux courants fermés, dont l'existence même, indépendamment de la forme très élégante qu'il a su lui donner, a joué dans la Science un si grand rôle.

» Franz Neumann a été un grand professeur; à l'âge de quatre-vingt-dix ans, sa parole attirait encore de nombreux auditeurs; ses leçons, recueillies et rédigées par de savants élèves, ont été étudiées dans toutes les Universités de l'Europe. L'étude de la Physique était son but; mais, quand il rencontrait un beau problème de Mathématiques, Neumann excellait à y intéresser les auditeurs en les initiant, par occasion, aux plus hautes théories de l'Analyse. C'est avec justice que, en 1863, la Section de Géométrie, réparant un trop long oubli, avait désigné ce physicien illustre aux suffrages de l'Académie. »

PHYSIQUE. — *Volume des sels dans leurs dissolutions aqueuses.* Note de M. **Lecoq de Boisbaudran**.

« Il est parfois avantageux de mesurer les changements de volume en opérant la dissolution dans un dilatomètre, ou appareil plein de liquide et muni d'une tige graduée sur laquelle on lit les valeurs absolues des changements. Les erreurs dues à l'inexactitude des densités adoptées pour les sels (¹) sont ainsi plus faibles (²) que par la méthode du flacon à densités,

(¹) On sait qu'il est difficile de prendre exactement la densité des sels hydratés : on a à craindre la déliquescence ou l'efflorescence. J'ai employé chaque sel dans un état constant de siccité.

(²) Le rapport de ces erreurs devient même infini pour un changement de volume nul.

méthode dans laquelle on compare la somme des volumes de l'eau et du solide au volume de la solution déduit de la densité de celle-ci. Avec le dilatomètre, le résultat conserve son signe véritable ; ce qui n'a pas toujours lieu avec le flacon.

» En comparant deux observations faites respectivement par les deux méthodes et avec les mêmes proportions de sel et d'eau, on peut calculer la densité vraie du solide. Soient

V = volume du solide, d'après la densité provisoire ;

w = volume vrai (inconnu) du solide, correspondant à la densité exacte cherchée ;

p = tant pour cent (inconnu) réel du changement de volume, relativement au volume vrai du solide. L'eau est supposée conserver son volume constant ;

M = tant pour cent du changement de volume, donné par l'expérience en partant de la densité provisoire et par la méthode du flacon à densités ;

N = tant pour cent du changement de volume, trouvé avec la densité provisoire et par le dilatomètre.

» On prend M et N avec le signe + quand il y a dilatation et avec le signe — lors d'une contraction.

» Avec la méthode du flacon, on a :

$w + \frac{wp}{100}$ = volume du corps dissous déduit de la densité de la solution,

$w + \frac{wp}{100} - V$ = changement de volume rapporté à la densité provisoire ;

d'où

$$V : w + \frac{wp}{100} - V :: 100 : M$$

et

$$w = \frac{100V + MV}{100 + p}.$$

» Avec le dilatomètre, on a

$\frac{wp}{100}$ = changement de volume absolu mesuré,

d'où

$$V : \frac{wp}{100} :: 100 : N$$

et

$$p = \frac{100N}{100 + M - N}.$$

» Les densités indiquées par les auteurs pour l'hyposulfite de soude à 5Aq, varient de 1,672 à 1,734. Moyenne provisoirement adoptée :

$$1{,}70354 \quad \text{à} \quad 15^{\circ}{,}1\ (^{1}).$$

» Les valeurs de M et de N, déduites d'observations faites avec $\frac{10}{100}$ de sel en poids dans la solution, ont conduit, d'après les formules précédentes, à $D = 1,751$; deux autres valeurs obtenues avec $\frac{100}{100}$ de sel, c'est-à-dire en fondant celui-ci sans eau, ont donné $D = 1,753$. La densité du même sel, prise directement dans le pétrole par la méthode ordinaire du flacon, a été trouvée $D = 1,753$.

» Pour l'acétate de soude à 3Aq, on avait admis $D = 1,42$, M et N, mesurés avec des solutions contenant $\frac{9}{100}$ de leur poids de sel, ont conduit à $D = 1,448$ [2]. La densité, directement mesurée dans le pétrole, fut trouvée $D = 1,449$.

» Ainsi, les deux méthodes se contrôlent mutuellement.

» Comme dilatomètre, j'ai employé un ballon à fond plat de 75^{cc} à 125^{cc} environ et à col assez gros. Un tube de hauteur convenable et fermé, à son bout inférieur, par une surface plate, reçoit le sel pulvérisé qu'on recouvre de pétrole [3] récemment bouilli; on chasse l'air interposé en malaxant avec soin. L'eau, récemment bouillie, est mise dans le ballon. On place alors verticalement le tube à sel et l'on remplit le ballon de pétrole bouilli; enfin, on le ferme au moyen d'un bon bouchon traversé par un tube gradué de faible section. On maintient à température constante et l'on note l'affleurement du pétrole dans le tube gradué. Le tube à sel est ensuite renversé : on agite pour dissoudre et on note le second affleurement à la même température.

» Les traces d'air, qui restent adhérentes au sel en poudre, sont assez vite absorbées par l'eau et le pétrole bouillis. Quant à l'air inclus dans les cristaux, on s'en débarrasse à peu près complètement par une bonne pulvérisation. On peut souvent d'ailleurs faire cristalliser les sels dans une liqueur en grande partie privée d'air. »

---

(1) Les densités sont rapportées à l'eau à 4°.

(2) Dans cette expérience, on avait $M = -1,7324$ et $N = +0,2013$. Les valeurs correspondant à la densité 1,448 sont telles que $p = +0,2064$. L'erreur commise en adoptant $D = 1,42$ était donc, avec le dilatomètre, $-0,0051$ pour 100 du volume du sel solide. Avec le flacon, l'erreur était $-1,9385$ pour 100.

(3) Pétrole de densité 0,82 environ.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides méthéniques et méthiniques. Contribution à l'étude des éthers acétylcyanacétiques de la formule générale*

$$C^nH^{2n+1} - CO.CH\langle{}^{CAz}_{CO^2R} \quad ou \quad C^nH^{2n+1} - CH = COH.CH\langle{}^{CAz}_{CO^2C^2H^5};$$

par M. A. Haller.

« La notion de l'influence acidifiante des radicaux dits *négatifs*, sur l'hydrogène des groupements CH^2, CH, AzH, COH, CHOH, est généralement adoptée aujourd'hui. Le degré d'acidité des molécules ainsi constituées varie naturellement avec le nombre et la nature des radicaux négatifs unis aux groupements envisagés. Dans un travail antérieur (1), nous avons signalé un certain nombre de ces radicaux et avons en même temps essayé d'esquisser l'ordre dans lequel on pourrait les ranger, eu égard à leur influence négative. La place qu'il convient d'assigner à chacun d'eux ne pourra toutefois être fixée définitivement qu'après une étude systématique des chaleurs de neutralisation et des conductibilités électriques d'un grand nombre de molécules, dont la fonction acide est régie par la présence de ces radicaux.

» Des mesures de cet ordre ont déjà été effectuées sur l'acétylacétone et les éthers acétylcyanacétiques (2); d'autres, et en particulier des mesures de conductibilité électrique, sont en voie d'exécution sur les principaux représentants de cette classe de corps (3).

» Pour un certain nombre de ces molécules la fonction acide est bien caractérisée, et, comme énergie, elle se rapproche de celle des acides carboxyliques, mais même de celle de certains acides minéraux.

» Pour les distinguer des autres acides organiques, il conviendrait de leur donner un nom générique, rappelant dans une certaine mesure leur constitution, comme le terme d'*acides carboxyliques* rappelle les molécules qui renferment le groupement COOH.

» Aux composés $CH^2\langle{}^{\overline{R}}_{\overline{R'}}$, nous proposerons donc de donner le nom d'*acides méthéniques* et aux corps répondant au schéma $CH\begin{smallmatrix}\overline{R}\\ \overline{R'}\\ \overline{R''}\end{smallmatrix}$ le nom d'*acides méthiniques*.

(1) Haller, *Annales de Chimie et de Physique*, [6], t. XVI.

(2) A. Combes, *Bull. Soc. chim. Paris* [2], t. XLIX, p. 910; Haller et Guntz, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1473.

(3) *Voir*, p. 1220, la Note de M. Guinchant.

» On pourrait de même donner aux composés qui renferment un groupement $\left\langle\begin{matrix}\overline{R}\\ = \\ \overline{R}\end{matrix}\right\rangle$AzH manifestement acide le nom d'acides *imidiques*.

» Nous devons cependant faire remarquer que cette appellation d'acides *méthénique* et *méthinique* n'est basée que sur la constitution déduite du mode de formation d'une catégorie de ces corps. On sait, en effet, que dans beaucoup de ces molécules (appelées *tautomères*) on admet une certaine mobilité, une faculté de migration de l'hydrogène, qui modifie totalement, non la fonction principale, mais la constitution qu'on est en droit d'édifier en s'appuyant sur la synthèse. Les arguments invoqués sont, dans certains cas, d'ordre chimique et physique et, dans d'autres, d'ordre physique seulement. Parmi ces derniers, le pouvoir rotatoire magnétique (W.-H. Perkin) et le pouvoir réfringent moléculaire (Gladstone, Landolt, Brühl) jouent un grand rôle.

» Ainsi les données réfractométriques et le pouvoir rotatoire magnétique de l'éther acétoacétique, de l'éther acétonedicarbonique conduisent M. Brühl et M. Perkin à considérer ces molécules, à l'état libre, comme des cétones-éthers

$$CH^3.CO.CH^2.CO^2R, \qquad RCO^2.CH^2.CO.CH^2.CO^2R,$$

tandis que les éthers diacétylacétiques, acétomaloniques, l'acétylacétone sont envisagés comme des molécules non saturées, dans lesquelles la fonction cétonique, qu'elles montrent vis-à-vis de certains agents, est transformée en fonction *énolique*, suivant l'expression de M. Brühl :

	Formules	
	cétoniques.	énoliques.
Éther diacétylacétique.	$\begin{matrix}CH^3-CO\\ CH^3-CO\end{matrix}\!>\!CH.CO^2C^2H^5$	$\begin{matrix}CH^2=COH\\ CH^2=COH\end{matrix}\!>\!CH.CO^2C^2H^5$
Éther acétylmalonique.	$CH^3-CO.CH\!<\!\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\ CO^2C^2H^5\end{matrix}$	$CH^2=COH.CH\!<\!\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\ CO^2C^2H^5\end{matrix}$
Acétylacétone.........	$CH^3-CO-CH^2.CO.CH^3$	$CH^3-COH=C=COH.CH^3$

» Cette conception, relative à la constitution de ces corps à l'*état statique*, n'exclut pas, bien entendu, la possibilité, pour ces molécules, de se comporter vis-à-vis de certains agents, tantôt comme des cétones, tantôt comme des composés *énoliques*.

» Remarquons, toutefois, que l'introduction de nouveaux radicaux négatifs dans les groupements CH^2, CH, favorise, suivant M. L. Claisen, la tendance à la transformation *énolique*, tandis que la substitution de radicaux positifs produit l'inverse ([1]).

([1]) *Voir* à ce sujet les Travaux de MM. Claisen, de Pechmann, Perkin, Brühl, etc.

» Des recherches publiées en commun avec M. Held ([1]) sur les dérivés de l'éther γ-cyanacéto-acétique et celles qui vont suivre confirment les vues émises par M. L. Claisen. Nous avons montré ([2]) que lorsqu'on traite l'éther cyanacétique sodé par des chlorures acides, on obtient des éthers acylcyanacétiques auxquels nous avons attribué la formule générale

$$R.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CAz\\CO^2R\end{matrix}\right..$$

» Dans le but d'obtenir des pyrazolones cyanées, nous avons traité ces composés par de la phénylhydrazine et avons constaté que, suivant la température à laquelle nous opérions, on obtient une combinaison de ces éthers avec 2 molécules de la base ou bien des acylphénylhydrazines.

» L'interprétation de la première de ces réactions ne peut se faire qu'en admettant, pour les éthers acylcyanacétiques, la constitution suivante, qui présente quelque analogie avec celle que M. Brühl attribue à l'éther acétomalonique,

$$R.CH=COH-\overset{\diagup CAz}{CH}-CO^2R' \qquad CH^2=COH.CH\left\langle\begin{matrix}CO^2C^2Az\\CO^2C^2Az\end{matrix}\right..$$

Ces molécules sont acides par les groupements

$$-CH\left\langle\begin{matrix}CAz\\CO^2R\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad -CH\left\langle\begin{matrix}CO^2R\\CO^2R'\end{matrix}\right.$$

et aussi par le groupement *énolique*, de sorte qu'on peut représenter leur combinaison avec la phénylhydrazine par la formule générale

$$\begin{matrix} & & H^3Az^2.H.C^6H^5 & \\ & & \diagdown & \\ R.CH=COH & - & C-CAz & \\ H^2 & & \diagdown CO^2R & \\ Az^2HC^6H^5 & & & \end{matrix}.$$

L'analyse de toute la série de corps obtenus donne, en effet, des nombres qui conduisent à cette formule.

» La deuxième réaction s'opère très nettement quand on chauffe le mélange des éthers acylcyanacétiques avec la phénylhydrazine et peut se représenter par l'équation

$$C^6H^5.AzHAzH^2+R.CH=COH-\overset{\diagup CAz}{CH}-CO^2R'$$
$$=C^6H^5.AzHAzHCO.CH^2R+CH^2\left\langle\begin{matrix}CAz\\CO^2R\end{matrix}\right..$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXII; 1891.

([2]) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1083.

Nous n'avons pas isolé l'éther cyanacétique qui doit se former et nous nous sommes bornés à caractériser et analyser les acylphénylhydrazines. Ce dédoublement des éthers acylcyanacétiques sous l'influence de la phénylhydrazine montre une fois de plus que l'accumulation dans le méthane de radicaux négatifs rend ces molécules de plus en plus instables.

» *Préparation des combinaisons :*

$$\begin{array}{c} CAz \quad H^3AzAzH\,C^6H^5 \\ \diagdown\diagup \\ R.CH = COH.C - CO^2R \\ H^2AzAzH\,C^6H^5 \end{array}$$

.— Ces corps ont été obtenus en traitant, en solution éthérée, une molécule d'éther acylcyanacétique par deux molécules de phénylhydrazine. La combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur, au point qu'avec les premiers termes de la série, l'éther entre en ébullition. Par refroidissement le composé se dépose sous forme cristalline.

» Ces corps ne sont pas très stables ; à la lumière ils ne tardent pas à jaunir. Si l'on essaye, d'autre part, de les dissoudre à chaud dans les solvants usuels, ils se décomposent, deviennent visqueux en dégageant une odeur de phénylhydrazine. Après une série de cristallisations, on n'obtient finalement plus que l'acylphénylhydrazine correspondante et un produit visqueux et brun. Dans le cours des manipulations les molécules se scindent, suivant l'équation que nous avons donnée plus haut.

» La combinaison de l'*acétocyanacétate de méthyle* avec la phénylhydrazine, $C^{18}H^{23}Az^5O^3$, se présente sous la forme de grains cristallins et blancs, solubles dans l'éther, d'où ils se déposent en paillettes réunies en houppes fusibles à 87°.

» L'*acétocyanacétate d'éthyle* donne avec la phénylhydrazine, au sein de l'éther, des paillettes blanches du composé $C^{19}H^{25}Az^5O^3$ qui fond à 86°. Ces deux corps, chauffés pendant quelque temps à 100-110° ou au sein du toluène bouillant, donnent naissance à de l'acétylphénylhydrazine fondant à 127-128° et identique avec celle qu'on obtient en traitant de la phénylhydrazine par de l'anhydride acétique.

» Le *propionylcyanacétate d'éthyle* se combine à la phénylhydrazine pour fournir le composé $C^{20}H^{27}Az^5O^3$, soluble dans la benzine, le chloroforme, l'alcool, l'éther, d'où il cristallise en paillettes réunies en houppes et fondant à 87°. Chauffé, ce corps se dédouble en propionylphénylhydrazine, fondant à 157°, comme celle obtenue synthétiquement.

» Le *butyrylcyanacétate d'éthyle* normal, en solution dans l'éther, mis en contact avec deux molécules de phénylhydrazine, donne un liquide visqueux, qui ne tarde pas à se prendre en masse. Le produit, lavé à l'éther anhydre, est soluble dans la plupart des dissolvants, cristallise en paillettes

réunies en agrégats et fond à 85°. Chauffé, il donne naissance à de la *butyrylphénylhydrazine,* qui cristallise dans l'éther bouillant en aiguilles plates légères, fondant à 104°. Ce corps est soluble dans l'eau bouillante et dans la plupart des solvants usuels.

» L'*isobutyrylcyanacétate d'éthyle* et la phénylhydrazine fournissent, dans les mêmes conditions, des cristaux grenus du corps $C^{21}H^{29}Az^5O^3$, qui cristallise au sein du chloroforme en fines aiguilles à reflets nacrés, fondant à 67°. Chauffe-t-on, au contraire, le mélange à 100°-110°, on obtient de l'isobutyrylphénylhydrazine, qui cristallise au sein de l'éther en paillettes blanches fondant à 143°.

» L'*isovalérylcyanacétate de méthyle* et l'*isovalérylcyanacétate d'éthyle,* préparés tous deux par M. Klobb, donnent, avec la phénylhydrazine : le premier, un composé $C^{21}H^{29}Az^5O^3$ fondant à 76°,5 ; le second, un produit $C^{22}H^{31}Az^5O^3$ fondant à 65°.

» Si l'on chauffe ces dérivés, ou le mélange primitif qui leur a donné naissance, on obtient la même isovalérylphénylhydrazine fondant à 112° et cristallisant en belles tables rhombiques et transparentes.

» Nous nous proposons de continuer l'étude de ces éthers acylcyanacétiques et de nous rendre compte si les données réfractométriques et les pouvoirs rotatoires magnétiques corroborent les idées émises, plus haut, au sujet de la constitution de ces composés. »

GÉOGRAPHIE. — *Exploration suédoise projetée dans la Terre-de-Feu.* Note de M. **Daubrée.**

M. **Daubrée**, en signalant la présence de M. le Dr Otto Nordenskiöld, neveu de l'illustre Associé de l'Académie, informe de l'intéressant voyage qui se prépare en Suède, pour l'exploration de la Terre-de-Feu.

« Le Gouvernement suédois a obtenu du Gouvernement argentin le passage sur un navire de l'État de trois personnes, à la disposition desquelles il sera mis ensuite des hommes pour les assister dans un voyage à l'intérieur de la plus grande île magellanique, encore très peu connue. Les trois explorateurs sont : M. Nordenskiöld, professeur agrégé à l'Université d'Upsal (Minéralogie, Géologie et Géographie); M. Dusen (Botanique), qui a déjà fait des recherches dans l'Afrique centrale; M. Ohlin, docteur ès Sciences à Lund. Ces jeunes savants arriveront à Buenos-Aires au mois de septembre prochain et en partiront pour la Terre-de-Feu en

novembre, c'est-à-dire au commencement de l'été *antarctique*. Ils y resteront aussi longtemps que possible et espèrent faire ensuite des recherches dans les Andes, ainsi que dans l'Argentine du nord et de la région moyenne. Leur but est, en Géologie, d'examiner les terrains quaternaires, en comparaison avec les terrains de la même époque, du nord de l'Europe; d'étudier particulièrement la partie inconnue de la Terre-de-Feu, qui n'a pas été visitée par l'expédition française en 1882-83; de former des collections qu'ils compareront avec celles de la Suède, et en général, de faire des recherches comparatives entre le continent austral et le continent boréal.

» Le grand explorateur des régions arctiques, toujours désireux de conquêtes nouvelles, Nordenskiöld, termine ainsi sa lettre : « Ce sera, je » l'espère, le commencement d'une série de voyages suédois et d'explo- » rations antarctiques. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix, chargées de juger les concours de 1895.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

Commission chargée de présenter une question de Grand Prix des Sciences physiques (Prix du Budget) pour l'année 1897. — MM. Daubrée, Milne-Edwards, Blanchard, Berthelot, Van Tieghem, réunissent la majorité des suffrages.

Commission chargée de présenter une question de Prix Fourneyron pour l'année 1898. — MM. Lévy, Boussinesq, Sarrau, Léauté, Resal réunissent la majorité des suffrages.

Commission chargée de présenter une question de Prix Bordin (Sciences physiques) pour l'année 1897. — MM. Daubrée, Milne-Edwards, Berthelot, Blanchard, Van Tieghem réunissent la majorité des suffrages.

Commission chargée de présenter une question de Prix Vaillant pour l'année 1898. — MM. Bertrand, Berthelot, Daubrée, Faye, Fizeau réunissent la majorité des suffrages.

Commission chargée de présenter une question de Prix Gay pour l'année 1897. — MM. Bornet, Van Tieghem, Chatin, Grandidier, Milne-Edwards réunissent la majorité des suffrages.

RAPPORTS.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Rapport sur le projet d'expédition en ballon aux régions polaires, de* M. J.-A. Andrée.

(Commissaires : MM. Faye, Daubrée, Blanchard; Faye, rapporteur.)

« Tout le monde sait qu'il y a bien peu d'espoir de parvenir directement au pôle, malgré les nombreuses tentatives qu'on a faites depuis deux siècles. On croit qu'il y a là une mer libre de glaces, du moins c'est ce que le géomètre Plana s'est efforcé de démontrer mathématiquement dans les *Mémoires de l'Académie de Turin*, et c'est ce qu'un de nos éminents confrères de l'Académie, M. Blanchard, a déduit de la migration régulière de certains palmipèdes, qui ne sauraient vivre pendant toute une saison sur une mer éternellement congelée. D'ailleurs les pôles de froid sont loin de coïncider avec le pôle de la rotation terrestre; l'un se trouve dans les terres de la Sibérie, l'autre dans les îles qui découpent ce qui reste du continent américain.

» Mais la région à explorer est enfermée dans d'infranchissables barrières de glace et, au train dont vont les explorations, il faudrait des siècles pour vaincre les difficultés qui s'opposent à une expédition terrestre.

» Il était naturel de chercher à résoudre la question par un voyage en ballon. C'est à quoi s'est résolu un hardi navigateur des airs, M. Andrée. Il a pensé qu'aujourd'hui les perfectionnements apportés, en France surtout, à la navigation aérienne lui permettraient de tenir les airs assez longtemps pour explorer le pôle et pour revenir sur la terre ferme, dans quelqu'une des contrées plus ou moins habitées qui l'entourent à distance.

» Le premier point est d'examiner les données du problème, c'est-à-dire les circonstances climatologiques des contrées polaires. De Stockholm on peut se rendre, par les navires ordinaires, à la pointe N.-E. du Spitzberg et l'on n'est plus qu'à 10° du pôle, c'est-à-dire à 1200 kilomètres à peu près. Là, l'expédition météorologique suédoise au Spitzberg, en 1882-1883, a fait des observations décisives qui peuvent être comparées à celles des Américains au fort Conger (baie de Lady Franklin), à peu près à la même distance du pôle, mais beaucoup plus près d'un des pôles du froid. Voici ces données pour le mois de juillet :

	Spitzberg.	Fort Conger.
Temp. moyenne	4°,4	2°,8
» maximum	11°,6	11°,3
» minimum.........	0°,8	— 1°,5
Pluie ou neige...........	$6^{kg},8$ par mètre carré	$16^{kg},8$
Vitesse du vent..........	$3^{m},8$ par seconde	$4^{m},9$
Maximum...............	$16^{m},8$	$15^{m},8$
Direction SE-S-SW......	340 par 1000 obs.	771

» Si l'on considère que la station du fort Conger est voisine du minimum américain, on voit que la ligne droite du Spitzberg au pôle et au détroit de Behring doit approximativement jouir, pendant la durée du mois de juillet, où la nuit ne vient jamais refroidir l'atmosphère, d'une température moyenne de 4° qui ne s'abaisse guère à la glace fondante et qui doit singulièrement favoriser un voyage en ballon, car les variations journalières ne dépassent pas l'amplitude de 1° à 11°.

» Notons aussi l'absence complète des orages et même celle des tempêtes, car la vitesse maximum du vent ne dépasse pas $16^{m},8$, et la chute de la neige ou de la pluie n'est que de $6^{kg},9$ par mètre carré.

» Si le vent était fort comme celui qui a porté en Norvège l'aéronaute parti de Paris en 1870, pendant le siège, en naviguant dans les régions élevées de l'atmosphère, on arriverait au pôle en cinq ou six heures. Mais pour une exploration complète il vaut mieux rester dans les basses couches de l'air où l'on jouirait des moyennes que nous venons de donner, et ne faire le voyage qu'en moins de deux jours (quarante-trois heures). Rester en effet dans les basses régions, à 250^{m} environ, un peu au-dessous des nuages et un peu au-dessus des brouillards, ce serait l'essentiel. On y parviendra en ralentissant la marche du ballon, et, pour cela, on se servira de guide-rope d'un grand poids, armés de fils de coco imprégnés, afin de laisser à l'appareil toute sa flexibilité et de fonctionner indifféremment sur terre ou sur mer [1].

» Ainsi, il ne faut pas limiter seulement à quelques jours la durée d'un voyage en ballon, mais à un mois. Pour tenir compte des éventualités du retour, il faut des provisions pour quatre mois. Il faudra un aéronaute pour le diriger, un astronome pour faire le point, un physicien pour la

---

(1) Vitesse à la surface, $3^{m},8$; à 300^{m} d'altitude, $9^{m},8$; avec guide-rope,

$$9^{m},8 - 2^{m},6 = 7^{m} \quad \text{ou} \quad 7^{m},5,$$

soit 27^{km} par seconde.

partie météorologique et photographique ; mais si l'on prend terre sur quelque lieu éloigné des habitations, il faut des armes, des munitions, des provisions, des moyens de transport. Tout cela a été parfaitement prévu. Voici comment M. Andrée formule ses conditions :

» 1° Le ballon aura la force ascensionnelle nécessaire pour porter trois personnes, tous les instruments requis, des vivres pour quatre mois, des armes, un bateau pouvant se transformer en traîneau, et le lest, le tout évalué à environ 3000^{kg} ;

» 2° Le ballon offrira une imperméabilité qui lui permette de rester trente jours dans l'air ;

» 3° Il sera dirigeable dans une certaine mesure.

» Un ballon à hydrogène pur, de 22^{m} à 23^{m} de diamètre, a une force ascensionnelle de 3000^{kg}. Lorsque M. Andrée demanda à M. Gabriel Yon de lui construire un ballon dans ces conditions, M. Yon, qui est peut-être le constructeur le plus expérimenté et l'aéronaute le plus habile de son temps, lui a répondu simplement que le ballon lui coûterait $55\,000^{fr}$.

» Le remplissage est assuré parce qu'il s'opérera sous un hangar provisoire, apporté par le vaisseau qui ira au Spitzberg. Il se fera par le procédé adopté par les officiers français, qui ont poussé si haut l'art de l'aérostation, avec une vitesse de fabrication de l'hydrogène de 150^{mc} à 200^{mc} par heure.

» Pour qu'il se maintienne un mois sans perte notable de gaz, il sera construit en double enveloppe de soie, comme le conseillent M. Yon et M. de Fonvielle. D'après les expériences décisives de M. Poiseuille et de M. Graham, sa perte ne dépassera pas 50^{kg} de gaz en trente jours.

» Reste la troisième condition, celle de rendre le ballon dirigeable dans une certaine mesure. Actuellement, il n'y a qu'un moyen pour cela, c'est de faire du ballon une sorte de navire et de lui créer un point d'appui dans la mer ou sur le sol. Or cela est possible; il n'y a qu'à donner au ballon un appendice lourd à traîner, précisément le guide-rope dont nous avons parlé. Alors le ballon ne suit pas le vent; il reste en arrière et si on lui met une voile qu'on puisse orienter à volonté, la voile le fera dévier du lit du vent. La déviation ne sera pas forte, mais ne fût-elle que d'une trentaine de degrés, on pourra disposer jusqu'à un certain point du lieu d'arrivée. L'expérience a prononcé sur la possibilité d'obtenir ainsi une déviation. Elle a été faite en juillet 1893, à Gothenbourg, par l'auteur aux frais de M. Douglas Kennedy, et la déviation a été de 27°, quelquefois même de 40°.

» Ainsi, en mettant à profit, comme on vient de le voir, les perfectionnements que l'aéronautique a reçus dans ces derniers temps et les progrès qui sont dus à M. Andrée lui-même, il est permis de croire qu'une première partie du problème est résolue et que M. Andrée parviendra tôt ou tard au pôle dans les circonstances éminemment favorables qu'il a su choisir. Alors nombre de problèmes intéressants qui se posent en vain aujourd'hui sur cette partie si mystérieuse du globe recevraient une solution. Mais, il faut bien l'avouer, reste la difficulté du retour. Dans l'ignorance où nous sommes sur les vents qui règnent autour du pôle, il n'y a guère qu'un parti à prendre; c'est d'atteindre une côte quelconque que l'on trouve tout autour du pôle, sauf dans les percées du Spitzberg et du détroit de Behring, et d'y descendre avec les provisions que l'auteur prescrit pour quatre mois. Au besoin, on s'élèvera dans l'atmosphère que l'on aura explorée d'avance avec des ballonnets perdus pour y trouver des courants favorables, et l'on aura la chance d'atterrir en peu de temps dans des contrées plus ou moins fréquentées par des peuplades ou des chasseurs. Autrement, il faudra transformer la nacelle en traîneau et risquer, par exemple, le long voyage que notre illustre Associé étranger, M. Nordenskiöld, a exécuté sur l'*Islandseis* dans le Groenland.

» Mais quand on songe aux difficultés de tout genre qu'on y rencontrera, on se prend à craindre pour le sort de ces intrépides qui s'aventureront dans la seconde partie de cette expédition, et l'on se demande si l'avantage de connaître ce qui se passe dans ces déserts, ou dans une mer entourée de glaces infranchissables, vaut que l'on risque la vie d'hommes généreux qui pourraient rendre tant de services à la Science en poursuivant de moins périlleux problèmes.

» Mais quelles que soient nos appréhensions, les études sont faites, les fonds sont réunis, grâce à la générosité des citoyens et à l'appui du roi, le ballon sera construit prêt à partir du Spitzberg en juillet de l'année prochaine, toutes les précautions que suggère la Science seront mises à contribution, et les hommes courageux qui ont entrepris d'aller au pôle n'hésiteront pas. Nous ne pouvons que les accompagner de nos vœux, et admirer leur dévouement, tout en priant Dieu d'écarter d'eux les périls que nous ne saurions nous empêcher de redouter. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. A. Lucas soumet au jugement de l'Académie un Mémoire « Sur les forces centrifuge et centripète et sur une nouvelle valeur de la gravité *g* ».

(Commissaires : MM. Bouquet de la Grye, Bassot.)

M. Bonnal soumet au jugement de l'Académie « un pèse-vin, dosant simultanément l'alcool et l'extrait dans les vins ».

(Commissaires : MM. Schützenberger, Gautier.)

CORRESPONDANCE.

ASTRONOMIE. — *Observations de la planète* BX (Charlois), *faites à l'équatorial coudé de l'observatoire d'Alger;* par MM. Rambaud et Sy, présentées par M. Tisserand.

Dates 1895.	Étoiles de comparaison.	Planète — Étoile. Æ.	Planète — Étoile. Ⓓ.	Nombre de compar.	Obs.
Mai 21	Weisse suppt 12407	+0.16,46 (m s)	+1.34,8	12:10	R
21	»	+0.16,23	+1.34,3	12:10	S
27	Washington, zones: nº 52, Z 255	+1.30,15	+7.47,6	12:16	S
27	»	+1.29,34	+7.50,7	12:16	R
28	A. O., nº 15116	−0. 5,46	−6.56,4	12:10	R
28	»	−0. 6,09	−6.54,1	12:10	S
29	»	−0.57,43	−1.21,7	12:8	S
29	»	−0.58,18	−1.14,6	11:8	R

Positions des étoiles de comparaison.

Dates 1895.	Ascens. droite moyenne 1895,0.	Réduction au jour.	Déclinaison moyenne 1895,0.	Réduction au jour.
Mai 21	16. 0.37,90 (h m s)	+2,86 (s)	−21°.38′. 9″,8	−15″,9
27	15.54.11,40	+2,91	−21.11.33,8	−16,6
28	15.54.56,90	+2,91	−20.51.27,3	−16,3
29	15.54.56,90	+2,92	−20.51.27,3	−16,3

Positions apparentes de la planète.

Dates 1895.	Temps moyen d'Alger.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parall.	Déclinaison apparente.	Log. fact. parall.
	h m s	h m s		° ′ ″	
Mai 21......	11.48.33	16. 0.57,22	$\bar{2},522_n$	−21.36.50,9	0,876
21.....	12. 0.13	16. 0.56,99	$\bar{3},863_n$	−21.36. 5,4	0,876
27......	10.32.29	15.55.44,46	$\bar{1},134_n$	−21. 4. 2,8	0,868
27......	10.50.39	15.55.43,65	$\bar{2},987_n$	−21. 3.59,7	0,871
28......	9.48. 8	15.54.54,35	$\bar{1},339_n$	−20.58.40,0	0,858
28......	10. 3.16	15.54.53,72	$\bar{1},273_n$	−20.58.37,7	0,862
29......	10. 9.51	15.54. 2,39	$\bar{1},214_n$	−20.53. 5,3	0,864
29......	10.28. 3	15.54. 1,64	$\bar{1},097_n$	−20.52.58,2	0,868

GÉOMÉTRIE. — *Sur le mouvement d'une figure plane dans son plan.* Note de M. A. PELLET.

« 1. De même que les normales aux enveloppes d'une figure mobile passent par le centre instantané de rotation I, les normales aux développées de ces enveloppes passent par un point I_1, et les normales aux développées n^{iemes} par un point I_n qu'on peut appeler deuxième, ..., $n^{\text{ième}}$ centres instantanés de rotation. Le centre instantané de rotation I se trouve toujours au point de contact de la roulette avec la base; lorsque la roulette est une droite, I_1 est au centre de courbure de la base, I_2, ..., I_n aux centres de courbure de ses développées successives.

» Pour une position infiniment voisine de la figure mobile, on a, $d\varphi$ étant l'angle dont elle a tourné, I', I'_1, ..., I'_n, les positions nouvelles de I, I_1, ..., I_n,

$$d\varphi = \frac{II'}{II_1} = \frac{I_1 I'_1}{I_1 I_2} = \ldots = \frac{I_{n-1} I'_{n-1}}{I_{n-1} I_n} = \ldots$$

» Ainsi :

$$\frac{1}{II_1} = \frac{1}{R} - \frac{1}{R_1},$$

R, R_1 étant respectivement les rayons de courbure de la base et de la roulette au point de contact.

» Si pour deux mouvements d'une figure mobile, les n premiers centres instantanés de rotation I, I_1, ..., I_{n-1} coïncident, les enveloppes d'une courbe et les trajectoires d'un point quelconque dans les deux mouvements ont un contact d'ordre n, et réciproquement. Nous dirons que les deux mouvements ont *un contact d'ordre n*.

» 2. Dans le cas où la roulette est un cercle, la base étant quelconque, soient

» I, $\mathfrak{I}_1$, $\mathfrak{I}_2$, ..., $\mathfrak{I}_n$, ... les centres instantanés des divers ordres d'un cercle de rayon double roulant sur la même base et tournant sa convexité du même côté ; la normale à la $n^{\text{ième}}$ développée de la trajectoire d'un point quelconque de la roulette passe par le point $\mathfrak{I}_n$.

» 3. Revenons au cas où la base et la roulette sont quelconques. Si l'on substitue à la base un cercle tangent en I et de rayon $\mathcal{R}$, et à la roulette un cercle tangent en I et de rayon $\mathcal{R}_1$, le nouveau mouvement aura un contact du second ordre avec le premier, pourvu que l'unique relation

$$\frac{1}{\mathcal{R}} - \frac{1}{\mathcal{R}_1} = \frac{1}{R} - \frac{1}{R_1} = \frac{1}{II_1}$$

soit satisfaite. On peut disposer de $\mathcal{R}_1$ de manière que le cercle qui constitue la nouvelle roulette passe par un point donné de la figure mobile (M) et alors la construction du numéro précédent donnera le centre de courbure de la trajectoire du point (M). D'où la relation bien connue

$$\frac{1}{IM'} - \frac{1}{IM} = \frac{1}{IC},$$

M′ étant le centre de courbure de la trajectoire du point M, C le point de rencontre de la droite IM avec le cercle décrit sur II_1 comme diamètre, cercle qui a reçu de M. Dewulf le nom de *cercle des centres*.

» 4. Supposons que les trois points I, I_1, I_2 soient en ligne droite. Prenons

$$\mathcal{R} = \frac{\overline{II_1}^2}{2\,\overline{II_1} - II_2}, \qquad \mathcal{R}_1 = \frac{\overline{II_1}^2}{II_1 - II_2}.$$

» Le mouvement obtenu en faisant rouler le cercle ($\mathcal{R}_1$) sur le cercle ($\mathcal{R}$) aura un contact du troisième ordre avec le mouvement primitif. Ces cercles ($\mathcal{R}$) et ($\mathcal{R}_1$) ont respectivement un contact du troisième ordre avec la base et la roulette.

» 5. Si les points I, I_1, I_2 ne sont pas en ligne droite, soit K le pied de la perpendiculaire abaissée du point I_2 sur la droite II_1. Prenons

$$\mathcal{R} = \frac{\overline{II_1}^2}{2\,\overline{II_1} - IK}, \qquad \mathcal{R}_1 = \frac{\overline{II_1}^2}{II_1 - IK}.$$

» On obtiendra un mouvement ayant un contact du troisième ordre

avec le mouvement primitif, en faisant rouler le cercle $(\mathfrak{R}_1)$ sur une certaine parabole admettant le cercle $(\mathfrak{R})$ pour cercle osculateur, ou encore en faisant rouler une certaine parabole ayant le cercle $(\mathfrak{R}_1)$ pour cercle osculateur sur le cercle $(\mathfrak{R})$. Les cercles $(\mathfrak{R})$, $(\mathfrak{R}_1)$ ne sont autre chose que les cercles osculateurs de la base et de la roulette lorsque l'une de ces courbes est surosculée par son cercle osculateur. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une catégorie de groupes de substitutions associés aux groupes dont l'ordre égale le degré*. Note de M. **R. Levavasseur**, présentée par M. Picard.

« Désignons par $s_1, s_2, \ldots, s_n$, les diverses substitutions d'un groupe donné, d'ordre n. Transformons toutes les substitutions du groupe au moyen de l'une d'entre elles, s_i, et soit $s_j s_i = s_i s'_j$. Représentons par $\overline{s_i}$ la substitution

$$\overline{s_i} = \begin{pmatrix} s_1 & s_2 & \ldots & s_n \\ s'_1 & s'_2 & \ldots & s'_n \end{pmatrix};$$

les substitutions $\overline{s_1}, \overline{s_2}, \ldots, \overline{s_n}$ forment un groupe isomorphe au groupe $[s_1, s_2, \ldots, s_n]$.

» Le groupe $[\overline{s_1}, \ldots, \overline{s_n}]$ sera dit *associé* au groupe $[s_1, \ldots, s_n]$.

» Si un groupe est formé de substitutions échangeables entre elles deux à deux, le groupe associé est uniquement composé de la substitution identique.

» Prenons le groupe G_{pq}^2 engendré par une substitution S d'ordre premier p, et une substitution d'ordre premier q, $(p > q)$, telles qu'on ait $ST = TS^a$, où a est une racine différente de 1, de la congruence $x^q \equiv 1$ (mod. p); q est un diviseur de $p - 1$; posons $p = 1 + xq$. Les $(p - 1)$ premiers nombres entiers seront congrus aux $(p - 1)$ nombres du Tableau

$$\begin{array}{lllll} a_0, & a_0 a, & a_0 a^2, & \ldots, & a_0 a^{q-1}, \qquad (a_0 = 1) \\ a_1, & a_1 a, & a_1 a^2, & \ldots, & a_1 a^{q-1}, \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{x-1}, & a_{x-1} a, & a_{x-1} a^2, & \ldots, & a_{x-1} a^{q-1}, \end{array}$$

a_i étant un nombre entier quelconque, non congru (mod. p) à aucun des nombres des $(i - 1)$ premières lignes du Tableau; le groupe associé de G_{pq}^2

est alors $G'^2_{pq} = (\overline{S}, \overline{T})$ avec

$$\overline{S} = \prod_{h=1}^{h=q-1} (T^h, S^{a^{q-h}-1}T^h, S^{2(a^{q-h}-1)}T^h, \ldots, S^{(p-1)(a^{q-h}-1)}T^h),$$

$$\overline{T} = \prod_{h=0}^{h=x-1} \prod_{k=0}^{k=q-1} (S^{a_h}T^k, S^{a_h a}T^k, S^{a_h a^2}T^k, \ldots, S^{a_h a^{q-1}}T^k).$$

» Le groupe associé d'un groupe donné définit la structure du groupe donné. Considérons, par exemple, le groupe $G^2_{p^3}$ indiqué dans une précédente Note (*Comptes rendus*, 16 avril 1895). Si nous remplaçons la substitution T par la suivante

$$T = \prod_{k=1}^{k=p^2} (x_{1,k}, x_{2,1+(k-1)a}, x_{3,1+(k-1)a^2}, \ldots, x_{p,1+(k-1)a^p}),$$

avec $a = 1 + \alpha p$, $(0 < \alpha < p)$ le groupe obtenu a bien, comme le premier, $p^2(p-1)$ substitutions d'ordre p^2, et $p^2 - 1$ d'ordre p; mais, tandis que le groupe associé du premier se réduit à la substitution identique, le second a un groupe associé engendré par les substitutions

$$\overline{S} = \prod_{h=1}^{h=p-1} (T^h, S^{-\alpha h p}T^h, S^{-2\alpha h p}T^h, \ldots, S^{-(p-1)\alpha h p}T^h),$$

$$\overline{T} = \prod_{h=1}^{h=p-1} \prod_{k=0}^{k=p-1} (S^h T^k, S^{h(1+\alpha p)}T^k, S^{h(1+2\alpha p)}T^k, \ldots, S^{h[1+(p-1)\alpha p]}T^k);$$

il est donc distinct du premier, et constitue le spécimen d'un nouveau type.

» Si l'on envisage des groupes de substitutions dont l'ordre et le degré sont égaux à la puissance d'un nombre premier p, *et qui ne contiennent que des substitutions d'ordre* p, on peut faire les remarques suivantes :

» (A). Si deux substitutions ne sont pas échangeables, la transformée de l'une par l'autre n'est pas non plus une puissance de la première.

» (B). Si p est premier impair, le groupe associé est nécessairement imprimitif.

» (C). Les substitutions du groupe associé sont régulières et d'ordre p.

» (D). Si une substitution du groupe est permutable à un faisceau (j'entends par faisceaux les sous-groupes d'ordre maximum composés de substitutions échangeables deux à deux), elle est échangeable à

$(1 + xp)(p-1)+1$ substitutions du faisceau, x étant un entier positif, ou nul.

» (E). Le groupe des substitutions permutables à un faisceau d'ordre p^α sera d'ordre $\beta p^{\alpha+1}$ (β étant un entier positif).

» (F). Il n'est pas possible qu'un groupe Ω, dont toutes les substitutions sont d'ordre p, n'admette comme faisceaux que ceux qui jouissent des deux propriétés suivantes : 1° les seules substitutions du groupe Ω permutables à l'un quelconque F de ces faisceaux sont celles de F; 2° deux quelconques de ces faisceaux n'ont pas de substitutions communes, hormis la substitution identique.

» Dans le cas $R = p^3$ (p premier *impair*) il existe un type contenant $(p+1)$ faisceaux d'ordre p^2 qui ont en commun p substitutions; chaque faisceau est un sous-groupe distingué. Les substitutions génératrices d'un tel groupe sont

$$S = \prod_{h=1}^{h=p^2} (x_{h_1} x_{h_2} \ldots x_{h_p}), \qquad T = \prod_{h=1}^{h=p} \prod_{k=1}^{k=p} (x_{1+(h-1)p,k}\, x_{2+(h-1)p,k} \ldots x_{hp,k}),$$

$$S_1 = \prod_{h=1}^{h=p} \prod_{k=1}^{k=p} (x_{h,k}\, x_{h+p,k-h}\, x_{h+2p,k-2h} \ldots x_{h+(p-1)p,k-(p-1)h}),$$

» Le groupe associé est engendré par les deux substitutions

$$\overline{S_1} = \prod_{\mu=1}^{\mu=p} \prod_{\nu=1}^{\nu=p-1} (SS_1^\mu T^\nu,\ S^{1-\nu} S_1^\mu T^\nu,\ S^{1-2\nu} S_1^\mu T^\nu,\ \ldots,\ S^{1+(p-1)\nu} S_1^\mu T^\nu),$$

$$T = \prod_{\mu=1}^{\mu=p-1} \prod_{\nu=1}^{\nu=p} (SS_1^\mu T^\nu,\ S^{1+\mu} S_1^\mu T^\nu,\ \ldots,\ S^{1+(p-1)\mu} S_1^\mu T^\nu).$$

» Je termine par une remarque concernant ma Note du 16 avril 1895 : Si l'on veut avoir $a^q \equiv 1 \pmod{p^2}$ avec $a < p^2$, et $a - 1 \equiv 0 \pmod{p}$, on a nécessairement $a = 1$. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur deux formules connexes concernant les fonctions complètes de troisième espèce, relatives à des modules complémentaires*. Note de M. F. DE SALVERT, présentée par M. Hermite.

« Parmi les transformations du premier ordre, relatives aux fonctions elliptiques de première espèce, celle dans laquelle l'ancien et le nouveau

module sont complémentaires l'un de l'autre semble offrir une importance particulière, en premier lieu, parce qu'elle fournit l'expression des fonctions d'argument iz, à l'aide des fonctions d'argument z, et réciproquement; et, en second lieu, en raison de la réversibilité très connue qui existe alors entre les fonctions complètes relatives à l'un ou à l'autre de ces deux modules.

» Nous voulons montrer dans cette Note que, contrairement à ce qui a lieu pour la fonction de deuxième espèce, cette même transformation par modules complémentaires présente encore les mêmes propriétés en ce qui concerne la fonction elliptique de troisième espèce, sous la réserve d'un changement linéaire du paramètre que nous allons indiquer.

» En effet, considérant l'expression

$$\begin{aligned}
&\Pi(z, ih + K + iK', k)\\
&= \int_0^z \frac{k^2 \operatorname{sn}(ih + K + iK') \operatorname{cn}(ih + K + iK') \operatorname{dn}(ih + K + iK') \operatorname{sn}^2 z\, dz}{1 - k^2 \operatorname{sn}^2(ih + K + iK') \operatorname{sn}^2 z}\\
&= \int_0^z \frac{k^2 \dfrac{\operatorname{dn} ih}{k \operatorname{cn} ih} \dfrac{-ik'}{k \operatorname{cn} ih} \dfrac{ik' \operatorname{sn} ih}{\operatorname{cn} ih} \operatorname{sn}^2 z\, dz}{1 - k^2 \dfrac{\operatorname{dn}^2 ih}{k^2 \operatorname{cn}^2 ih} \operatorname{sn}^2 z} = \int_0^z \frac{k'^2 \dfrac{\operatorname{dn} ih}{\operatorname{cn} ih} \dfrac{-i}{\operatorname{cn} ih} \dfrac{i \operatorname{sn} ih}{\operatorname{cn} ih} \operatorname{sn}^2 z\, dz}{1 - \dfrac{\operatorname{dn}^2 ih}{\operatorname{cn}^2 ih} \operatorname{sn}^2 z}\\
&= \int_0^z \frac{k'^2 \operatorname{dn}(h, k') [-i \operatorname{cn}(h, k')] [-\operatorname{sn}(h, k')] \operatorname{sn}^2 z\, dz}{1 - \operatorname{dn}^2(h, k') \operatorname{sn}^2 z},
\end{aligned}$$

comme, en y faisant alors $z = ix$, d'où $dz = i\,dx$, elle deviendra

$$\begin{aligned}
&\Pi(ix, ih + K + iK', k)\\
&= \int_0^x \frac{k'^2 \operatorname{dn}(h, k')\, i \operatorname{cn}(h, k') \operatorname{sn}(h, k') \dfrac{-\operatorname{sn}^2(x, k')}{\operatorname{cn}^2(x, k')} i\, dx}{1 - \operatorname{dn}^2(h, k') \dfrac{-\operatorname{sn}^2(x, k')}{\operatorname{cn}^2(x, k')}}\\
&= \int_0^x \frac{k'^2 \operatorname{sn}(h, k') \operatorname{cn}(h, k') \operatorname{dn}(h, k') \operatorname{sn}^2(x, k')\, dx}{[1 - \operatorname{sn}^2(x, k')] + [1 - k'^2 \operatorname{sn}^2(h, k')] \operatorname{sn}^2(x, k')} = \Pi(x, h, k'),
\end{aligned}$$

l'on aura, en rapprochant les membres extrêmes et les intervertissant,

$$\Pi(x, h, k') = \Pi(ix, ih + K + iK', k), \tag{1}$$

ce qui établit le premier des deux faits annoncés, relatif aux arguments.

» Pour mettre, de même, en évidence le second fait relatif aux fonctions complètes, convenant de désigner celles relatives au module k par la

notation

$$(2)\qquad \begin{cases} \Pi\,[h, k] = \Pi(\mathrm{K}, h, k), \\ i\Pi'[h, k] = \Pi(\mathrm{K} + i\mathrm{K}', h, k) - \Pi(\mathrm{K}, h, k), \end{cases}$$

nous partirons de cette formule, déduite aisément de celle générale d'addition,

$$\Pi(\varphi \pm \mathrm{K}, h, k) = \Pi(\varphi, h, k) \pm \Pi[h, k] + \frac{1}{4}\log\frac{\mathrm{dn}^2(\varphi - h, k)}{\mathrm{dn}^2(\varphi + h, k)},$$

de laquelle résultera, d'abord en y changeant φ en $\varphi \pm \mathrm{K}$, l'une des deux formules dites *fondamentales* relatives à la fonction $\Pi(x, h, k)$, savoir

$$(3)\qquad \Pi(\varphi \pm 2\mathrm{K}, h, k) = \Pi(\varphi, h, k) \pm 2\Pi[h, k],$$

puis, en y prenant le signe $-$ et faisant $\varphi = \mathrm{K} + i\mathrm{K}'$, cette autre égalité

$$\begin{aligned} &\Pi(\mathrm{K} + i\mathrm{K}' - \mathrm{K}, h, k) \\ &\quad = \Pi(\mathrm{K} + i\mathrm{K}', h, k) - \Pi[h, k] + \frac{1}{4}\log\frac{\mathrm{dn}^2[h - (\mathrm{K} + i\mathrm{K}'), h, k]}{\mathrm{dn}^2[h + (\mathrm{K} + i\mathrm{K}'), h, k]}, \end{aligned}$$

c'est-à-dire, en vertu des définitions (2), simplement l'expression

$$(4)\qquad \Pi(i\mathrm{K}', h, k) = i\Pi'[h, k].$$

» Cela posé, la formule de transformation (1) étant récrite ainsi

$$(5)\quad \Pi(x, h, k') = \Pi(ix, h', k), \qquad \text{en faisant} \quad h' = ih + \mathrm{K} + i\mathrm{K}',$$

donnera, en premier lieu pour $x = \mathrm{K}'$, eu égard à la valeur (4),

$$(6)\qquad \Pi(\mathrm{K}', h, k') = \Pi(i\mathrm{K}', h', k) = i\Pi'[h', k],$$

et, en second lieu pour $x = \mathrm{K}' + i\mathrm{K}$, en remarquant que l'on aura

$$i(\mathrm{K}' + i\mathrm{K}) = i\mathrm{K}' - \mathrm{K} = (\mathrm{K} + i\mathrm{K}') - 2\mathrm{K},$$

et tenant compte alors de la formule (3) prise avec le signe $-$,

$$(7)\qquad \begin{cases} \Pi(\mathrm{K}' + i\mathrm{K}, h, k') = \Pi[i(\mathrm{K}' + i\mathrm{K}), h', k] \\ \qquad = \Pi[(\mathrm{K} + i\mathrm{K}') - 2\mathrm{K}, h', k] \\ \qquad = \Pi(\mathrm{K} + i\mathrm{K}', h', k) - 2\Pi[h', k] \\ \qquad = \{\Pi[h', k] + i\Pi'[h', k]\} - 2\Pi[h', k] \\ \qquad = i\Pi'[h', k] - \Pi[h', k], \end{cases}$$

c'est-à-dire, en ne conservant de ces deux suites d'égalités (6) et (7) que les membres extrêmes, et retranchant ensuite la première de la seconde,

puis écrivant les résultats à l'aide de nos notations (2),

$$\Pi[h, k'] = i\Pi'[h', k], \qquad i\Pi'[h, k'] = -\Pi[h', k],$$

ou, en remplaçant h' par sa valeur (5), et divisant la seconde égalité par i:

$$(8) \qquad \begin{cases} \Pi[h, k'] = i\Pi'[ih + K + iK', k], \\ \Pi'[h, k'] = i\Pi[ih + K + iK', k]. \end{cases}$$

» Les deux fonctions complètes Π et Π' pouvant être supposées définies pour le module k par les égalités

$$\begin{cases} \Pi[h, k] = \displaystyle\int_0^1 \frac{k^2 \operatorname{sn} h \operatorname{cn} h \operatorname{dn} h\, x^2\, dx}{(1 - k^2 \operatorname{sn}^2 h\, x^2)\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}}, \\ i\Pi'[h, k] = \displaystyle\int_1^{\frac{1}{k}} \frac{k^2 \operatorname{sn} h \operatorname{cn} h \operatorname{dn} h\, x^2\, dx}{(1 - k^2 \operatorname{sn}^2 h\, x^2)\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}}, \end{cases}$$

ces deux formules (8) font donc ressortir, sauf en ce qui concerne la valeur du paramètre et l'interposition du coefficient $\sqrt{-1}$, à l'égard de ces deux fonctions complètes envisagées successivement pour deux modules complémentaires, une réciprocité, ou réversibilité, tout à fait semblable à celle qui caractérise, dans les mêmes circonstances, les fonctions complètes K et K', et consistant en ce qu'étant, de même pour le module k, représentées par les symboles $F[k]$ et $F'[k]$ et définies par les égalités

$$F[k] = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}}, \qquad iF'[k] = \int_1^{\frac{1}{k}} \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}},$$

elles vérifieront alors, comme l'on sait, les conditions

$$F[k'] = F'[k], \qquad F'[k'] = F[k].$$

» De même que ces deux dernières, les formules en question (8) n'en constituent d'ailleurs, en réalité, qu'une seule, car on reconnaîtra très aisément, en tenant compte de celles-ci, que la seconde n'est autre chose que la première envisagée pour le paramètre h' et le module k', au lieu du paramètre h et du module k. »

CHIMIE. — *Sur la densité de l'hélium*. Lettre de M. **Clève** à M. Berthelot.

« M. Langlet, qui s'occupe au laboratoire d'Upsal d'études sur l'hélium, a récemment déterminé la densité du gaz. Le gaz, extrait de la clévéite, a été débarrassé d'hydrogène par le passage sur une couche d'oxyde de cuivre, portée au rouge, et d'azote par le magnésium métallique. Il ne contenait pas d'argon. La densité a été trouvée égale à 0,139 (air = 1) ou 2,02 (hydrogène = 1).

» Ce nombre est notablement inférieur à la densité trouvée par M. Ramsay. On s'occupe de déterminer la chaleur spécifique du gaz. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction de l'oxyde azoteux par les métaux en présence de l'eau*. Note de MM. **Paul Sabatier** et **J.-B. Senderens**.

« Dans une récente Communication (*Comptes rendus*, CXX, p. 1158), nous avons montré que l'oxyde azotique, maintenu au contact du fer ou du zinc humides, est réduit lentement et transformé non pas seulement en oxyde azoteux mais aussi en azote. Le rapport entre le volume d'azote et le volume d'oxyde azoteux est, au début, voisin de $\frac{1}{3}$; mais il va en augmentant avec le temps, comme si l'oxyde azoteux était lui-même à son tour réduit par le métal humide.

» Cette dernière réduction n'ayant jamais été signalée, nous avons cherché à la vérifier par des expériences directes.

» Nous avons opéré, soit avec l'oxyde azoteux gazeux maintenu sur le mercure en présence de fer humide, soit avec sa dissolution aqueuse mise au contact de divers métaux plus ou moins oxydables, magnésium, zinc, cadmium, fer.

» I. *Oxyde azoteux gazeux en présence du fer humide*. — 1° Le gaz préparé par la décomposition ménagée du nitrate d'ammoniaque pur, soigneusement lavé par une succession de flacons laveurs à eau, à potasse et à eau, est introduit dans un flacon préalablement bourré de copeaux de fer et rempli d'eau distillée, puis abandonné sur la cuve à mercure.

» On n'observe aucune variation notable du volume gazeux; mais le fer noircit d'une manière très apparente.

» Le gaz primitif contenait pour 100 volumes, en même temps que quelques traces d'oxygène :

Oxyde azoteux	95
Azote	5

» Après vingt-cinq jours, le gaz éteignait une allumette enflammée et renfermait :

Oxyde azoteux	12,1
Azote	83,4
Hydrogène	4,5

» Au bout de quarante jours, la composition était :

Oxyde azoteux	2,8
Azote	88,2
Hydrogène	9

» Le soixante-sixième jour, il ne reste plus de quantité appréciable d'oxyde azoteux; l'analyse donne :

Azote	83
Hydrogène	17

» Il y a eu à la fois réduction de l'oxyde azoteux et dégagement assez important d'hydrogène, analogue à celui que nous avions signalé dans le cas de l'oxyde azotique, mais plus abondant, quoique attribuable à des causes identiques.

» 2° Nous avons également opéré en introduisant, dans un flacon rempli d'oxyde azoteux sur le mercure, de la limaille de fer humide, dépouillée autant que possible de l'air adhérent.

» Les analyses successives du gaz ont fourni, pour 100 volumes :

	Oxyde azoteux.	Azote.	Hydrogène.	Oxygène.
Au début	91,2	7	0	1,8
Après 31 heures	90,6	9,4	0	traces
Après 8 jours	84,4	15,6	0	»
Après 34 jours	80,0	20,0	traces	»
Après 44 jours	70,5	28,5	1,0	»
Après 56 jours	66,9	30,4	2,7	»

» La réduction est encore très nette, mais elle va moins vite que dans le cas précédent, parce que la surface d'action du métal était plus restreinte.

» II. *Action des métaux sur la dissolution aqueuse d'oxyde azoteux.* — Sous la pression ordinaire vers 15°, 1^{lit} d'eau dissout environ 750^{cc} d'oxyde azoteux. Une telle dissolution, préparée avec le gaz pur, était introduite dans les flacons contenant le métal réducteur, puis on fermait hermétiquement avec un bouchon muni d'un tube abducteur qui se rendait sous le mercure. La réduction du gaz dissous commençait aussitôt plus ou moins vite, et comme l'azote formé est beaucoup moins soluble que l'oxyde azo-

teux, il en résultait un dégagement *permanent* de gaz contenant nécessairement une certaine dose d'oxyde azoteux diffusé, et dont la vitesse devait aller en diminuant beaucoup.

» 1° *Magnésium en poudre.* — Le dégagement gazeux est ici instantané et rapide à cause de l'action propre de l'eau sur le métal, qui fournit une production importante d'hydrogène. Des éprouvettes, recueillies successivement pendant la première heure, contenaient pour 100 volumes :

	Oxyde azoteux.	Azote.	Hydrogène.
II	21,6	23,3	55,1
III	17,6	21,1	61,3
IV	8,7	20,6	70,7

» Malgré l'importance du dégagement d'hydrogène qui tend à prédominer, la réduction de l'oxyde azoteux en azote est très manifeste et se produit très rapidement.

» 2° *Zinc en tournure.* — Le dégagement, assez rapide pendant les premières heures, se ralentit beaucoup après un ou deux jours. Voici les résultats analytiques observés pour 100 volumes :

	Oxyde azoteux.	Azote.	Hydrogène.
Première heure	68	32	traces
De la première à la cinquième heure	38	62	traces
De la cinquième à la vingt-quatrième heure	15	83	2
Du premier au quatrième jour	traces	96	4
Du quatrième au cinquième jour	0	83	17
Du cinquième au sixième jour	0	74	26
...	...	...	...
Du dixième au treizième jour	0	58	42

» La liqueur retirée le treizième jour contient une faible dose d'ammoniaque libre, indiquée par le réactif de Nessler et par une coloration rosée de la phtaléine.

» Ces résultats établissent bien la réduction de l'oxyde azoteux en azote, avec une légère production d'ammoniaque, dont la présence favorise beaucoup la production d'hydrogène peu appréciable au début de l'action.

» 3° *Cadmium en lames.* — Le dégagement gazeux est toujours lent, mais se poursuit très longtemps. Les échantillons recueillis successivement étaient [1] :

	Oxyde azoteux.	Azote.
Du premier au huitième jour	49,4	50,6
Du huitième au vingt-cinquième jour	29,6	70,4
Du vingt-cinquième au trente-neuvième jour	10	90

(1) En négligeant de faibles quantités d'oxygène.

» On n'a pas constaté de traces d'hydrogène.

» Le sens du phénomène est encore identique. La liqueur obtenue contient ici encore une faible dose d'ammoniaque libre.

» 4° *Fer en limaille.* — On observe un dégagement lent et très prolongé de petites bulles gazeuses, et, en agitant le liquide, on y voit flotter au-dessus de la limaille une matière noire très ténue, qui paraît constituée par un oxyde magnétique hydraté, identique à celui qu'on obtient en traitant par un excès de fer l'acide azotique dilué ([1]).

» Les gaz dégagés contenaient pour 100 volumes :

	Oxyde azoteux.	Azote.
Le premier jour	58	42
Du premier au huitième jour	51,4	48,6
Du huitième au vingt-huitième jour	22,6	77,4
Du vingt-huitième au quarante-deuxième jour	9,0	81,0

» Le gaz recueilli du quarante-deuxième au cinquante-cinquième jour est de l'azote pur, paraissant seulement contenir de faibles traces d'hydrogène. La liqueur est ammoniacale.

» Ces résultats confirment pleinement ceux qui précèdent, et démontrent que l'oxyde azoteux dissous est réduit à l'état d'azote par le magnésium, le zinc, le fer et même le cadmium : il y a formation simultanée d'un peu d'ammoniaque. Le gaz, au contact des métaux humectés d'eau, se dissout peu à peu dans cette eau et finit par être réduit d'une façon identique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chaleur de formation de l'acétylure de sodium.* Note de M. DE FORCRAND.

« A la suite des recherches, dont j'ai fait connaître les résultats récemment, sur la chaleur de formation du carbure ou acétylure de calcium C^2Ca, j'ai été amené à reprendre au même point de vue l'étude de l'acétylure de sodium C^2Na^2.

([1]) Nous avons incidemment étudié cette action de l'acide azotique ordinaire étendu (100cc par litre). Le dégagement gazeux, constitué par de l'azote mêlé à un peu d'oxyde azoteux et azotique, est très faible et s'arrête bientôt : on obtient une liqueur incolore à réaction très ammoniacale, et le fer est recouvert d'une assez grande quantité d'oxyde noir qui, séché à l'air, ne se peroxyde pas, est très attirable à l'aimant et contient $Fe^3O^4, \frac{1}{2}H^2O$.

» La préparation de ce composé est relativement facile aujourd'hui, car on peut disposer de grandes quantités d'acétylène, la décomposition par l'eau du carbure de calcium commercial donnant immédiatement ce gaz dans un état de pureté suffisant.

» Dans chaque expérience, j'employais de $1^{gr},5$ à 2^{gr} de sodium placé dans de petites nacelles en fer, au milieu d'un tube de verre chauffé au rouge sombre et traversé par un courant lent d'acétylène sec. Ce gaz était produit un moment avant, en introduisant 12^{gr} à 15^{gr} de carbure de calcium dans un grand flacon de 5^{lit}, disposé comme un gazomètre et contenant de l'eau salée, laquelle ne dissout pas l'acétylène.

» Les phénomènes qui se produisent sont bien connus. Ils ont été décrits et analysés dans tous leurs détails par M. Berthelot en 1866 [1].

» Je ne suis pas parvenu à éviter la formation d'une assez grande quantité de charbon qui forme avec l'acétylure produit un mélange dur et d'un beau noir brillant. Voici la composition d'une des matières utilisées pour l'expérience calorimétrique :

Na pour 100	40,83	soit 62,13 pour 100 du C^2Na^2
C combiné	21,30	
C mélangé	37,87	

» On a dosé le sodium alcalimétriquement. Le poids du carbone combiné s'obtient en mesurant exactement le gaz dégagé par l'action de l'eau à froid. Ce gaz est de l'acétylène absolument pur et son volume correspond exactement au poids du sodium obtenu, ce qui exclut l'hypothèse d'un mélange avec Na libre, avec Na^2H, ou C^2NaH ou même un autre carbure.

» Ce produit est très altérable à l'air et tombe rapidement en déliquescence. Il est aussi très oxydable; lorsqu'on veut le détacher avec un corps dur des nacelles de fer, il produit à l'air de brillantes étincelles et s'enflamme.

» On doit donc opérer constamment dans le gaz d'éclairage sec.

» La dissolution dans l'eau pure, d'abord assez rapide, se ralentit bientôt, sans doute à cause du carbone mélangé. Je l'ai rendue plus facile en opérant avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique étendu.

» J'ai obtenu ainsi, à $+20^\circ$:

$$C^2Na^2 \text{ sol.} + SO^4H^2 \text{ dissous} = C^2H^2 \text{ gaz} + SO^4Na^2 \text{ dissous} \ldots\ldots \quad +69^{Cal},51$$

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 403 et 404.

et en retranchant $+15,87 \times 2$ pour tenir compte de la neutralisation par l'acide, on trouve :

C^2Na^2 sol. + Aq. = C^2H^2 gaz. + 2 NaOH dissous.............. $+37^{Cal},77$

ce qui donne

C^2 diamant + Na^2 sol. = C^2Na^2 sol .... $-9^{Cal},76$
C^2 amorphe + Na^2 sol. = C^2Na^2 sol............................ $-2^{Cal},96$

» J'avais trouvé, pour l'acétylure de calcium, $-7,25$ et $-0,45$. Les nombres correspondants sont voisins; on voit cependant que les réactions sont encore plus endothermiques avec le sodium; d'ailleurs M. Moissan a constaté que le sodium n'agissait pas sur le carbure de calcium, mais toutes ces réactions deviennent possibles à la température du four électrique, à cause de la volatilisation du carbone.

» Ces résultats permettent encore de calculer les réactions de substitution suivantes :

C^2H^2 gaz + Ca sol. = H^2 gaz + C^2Ca sol.......... $+50^{Cal},85$
C^2H^2 gaz + Na^2 sol. = H^2 gaz + C^2Na^2 sol........ $+48,39$
$\frac{1}{2}C^2H^2$ gaz + Na sol. = H gaz + CNa sol .... $+24,20$

» Ce dernier résultat peut donner une idée de la valeur thermique de la fonction carbure d'hydrogène.

» Il faut seulement introduire ici, pour rendre les comparaisons possibles, la correction de la chaleur de volatilisation de l'acétylène solide. Elle est évidemment très incertaine; cependant, en prenant pour C^2H^2 le tiers de la chaleur de volatilisation du benzène solide, soit $\frac{9,3}{3}$ ou 3,1, et, par suite, pour CH 1,55, on voit que la valeur de cette correction est faible et elle ne peut apporter une erreur considérable. On trouve ainsi :

CH solide + Na solide = H gaz + CNa solide.... $+22^{Cal},65$.

» Rappelons que les valeurs thermiques des alcools primaires, secondaires et tertiaires sont : $+31^{Cal},87$, $+29^{Cal},75$, $+27^{Cal},89$; celles des phénols et des acides à peine $+39^{Cal}$ et $+50^{Cal}$.

» Si, comme on pouvait le prévoir, les carbures d'hydrogène ont une acidité plus faible que les alcools même tertiaires, il est curieux de constater que la différence avec les alcools tertiaires ($+5,24$) est relativement petite, à peine supérieure à celle qui sépare ces alcools des alcools primaires ($+3,98$), et bien inférieure à celle qu'on observe entre les alcools primaires et les phénols ($+7^{Cal}$) et surtout entre les phénols et les acides.

» Je me propose d'étendre ces recherches à l'ammoniac et à ses dérivés, l'amidure et l'azoture de sodium, ces corps devant fournir une valeur de substitution encore un peu plus faible. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le chlorure de phtalyle et le phtalide.* Note de M. **Paul Rivals.**

« M. Berthelot a montré que le chlorure de malonyle, dérivé d'un acide bibasique, est décomposé par l'eau avec un dégagement de chaleur de $+44^{Cal},2$, soit très sensiblement le double de la chaleur dégagée par la décomposition par l'eau d'un chlorure dérivé d'un acide gras monobasique.

» Ayant étudié précédemment les chlorures de benzoyle et de toluyle, j'ai été conduit à examiner si le chlorure de phtalyle se comportait comme un chlorure dérivé d'un acide bibasique.

» Une série d'expériences très concordantes, effectuées sur un échantillon analysé et trouvé pur de chlorure de phtalyle, m'a donné la chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique (le chlore étant entièrement ramené à l'état d'acide chlorhydrique dissous) du chlorure de phtalyle liquide.

» Soit pour 1 molécule : à volume const., $804^{Cal},69$; à pression const., $804^{Cal},41$.

» On déduit de ce nombre la chaleur de formation à partir des éléments du chlorure de phtalyle liquide, soit $+97^{Cal},8$.

» On en déduit en second lieu la chaleur dégagée par la décomposition de ce corps par l'eau avec formation d'acide phtalique solide

$$C^8H^4O^2Cl^2 \text{ liq.} + 2H^2O \text{ liq.} = C^8H^6O^4 \text{ sol.} + 2HCl \text{ gaz} \ldots \quad +2^{Cal}$$

nombre très différent de ceux que m'ont donnés les chlorures de benzoyle et de toluyle.

» En outre, tandis que les chaleurs de formation à partir des éléments de la benzine solide, de l'acide benzoïque solide, de l'acide orthophtalique solide croissent régulièrement, la même régularité ne s'observe plus pour la benzine liquide, le chlorure de benzoyle liquide et le chlorure de phtalyle liquide.

» Voici le Tableau de ces chaleurs de formation :

Benzine solide	$-\ 1^{Cal},8$
Acide benzoïque sol.........	$+\ 94^{Cal},2 = -\ 1^{Cal},8 + 96^{Cal}$
Acide phtalique sol.........	$+189^{Cal},8 = -\ 1^{Cal},8 + 95^{Cal},8 \times 2$

Benzine liquide............	$-4^{Cal},1$
Chlorure de benzoyle........	$+53^{Cal},9=-4^{Cal},1+58^{Cal}$
Chlorure de phtalyle.........	$+97^{Cal},8=-4^{Cal},1+51^{Cal},9\times 2$

» Il semble donc que, par ses caractères thermochimiques comme par ses propriétés chimiques, le chlorure de phtalyle n'est pas un chlorure d'acide bibasique, mais un isomère dissymétrique du chlorure de phtalyle symétrique.

» Je dois cependant ajouter que, dans une autre série d'expériences interrompue par un accident et effectuée sur un autre échantillon suffisamment pur, j'avais obtenu des résultats assez différents de ceux qui précèdent et qui tendraient à attribuer au chlorure de phtalyle une chaleur de formation voisine de $+110^{Cal}$, c'est-à-dire comparable à celle du chlorure de benzoyle. Sans attacher plus d'importance qu'il ne convient à une expérience isolée, ceci me porte à croire que le chlorure de phtalyle n'est peut-être, comme le chlorure de succinyle, qu'un mélange, difficile à dédoubler, du chlorure symétrique et de son isomère.

» *Phtalide.* — Le corps analysé et pur a été brûlé dans la bombe calorimétrique.

» J'ai trouvé :

» Chaleur de combustion pour une molécule : à volume constant, $883^{Cal},87$; à pression constante, $884^{Cal},15$.

» D'où je déduis la chaleur de formation à partir des éléments du phtalide solide, $+77^{Cal},25$.

» On peut alors former le Tableau suivant :

Chaleur de formation	de la benzine liquide.....	$-4^{Cal},1$
»	de l'aldéhyde benzylique..	$+25^{Cal},6=-4^{Cal},1+29^{Cal},7$
»	du phtalide (sol.)........	$+77^{Cal},25=+25^{Cal},6+51^{Cal},65$

» On ne retrouve plus la régularité observée pour les chaleurs de formation des acides benzoïque et phtalique, ce qui confirme l'opinion que le phtalide n'est qu'un isomère du véritable aldéhyde phtalique.

» Si, d'autre part, on compare les chaleurs de formation du phtalide et du chlorure de phtalyle, on a pour la réaction de substitution :

$C^8H^6O^2$ sol. $+ 2Cl^2 = C^8H^4O^2Cl^2$ liq. $+ 2HCl$ gaz, dégage.. $+64^{Cal},6=32^{Cal},3\times 2$

quantité de chaleur comparable à celles que dégage la substitution du chlore à l'hydrogène dans les composés de la série grasse. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Conductibilité de quelques éthers β-cétoniques.* Note de M. **J. Guinchant**, présentée par M. Friedel.

« Fort peu d'études ont été faites jusqu'ici sur la fonction acide que l'on rencontre dans toute une catégorie de composés organiques appelés par M. Haller ([1]) *acides méthéniques* et *méthiniques*. Il était intéressant de rechercher si ces acides se comportent au point de vue de la conductibilité, de la cryoscopie et des chaleurs de neutralisation, comme les acides carboxylés, les phénols substitués ou les imides déjà étudiés.

» Un seul de ces composés, l'éther *o*-nitrobenzoylmalonique a donné lieu à une série complète de mesures de conductibilité ([2]). J'ai étendu ces recherches à plusieurs autres acides du même genre. La conductibilité a été mesurée à 25° par la méthode de Kohlrausch.

Acétylacétone.

v = 32	64	128	256	512	1024
μ = 2,553	3,503	4,799	6,511	8,811	11,143
K = 0,00015	0,00015	0,00014	0,00013	0,00012	0,00010

K = 0,00015.

Acétylacétate de méthyle.

» 1° Produit commercial : $\mu_{64} = 1,761$, $\mu_{128} = 2,346$;

» 2° Produit commercial agité avec du carbonate de soude, puis rectifié à l'air libre, et une seconde fois dans le vide avec quelques décigrammes Na^2CO^3 : $\mu_{64} = 0,26$.

Acétylacétate d'éthyle.

» M. Walden (*loc. cit.*) a trouvé, pour un produit commercial, $\mu_{128} = 1,18$.

» J'ai obtenu :

» 1° Avec un produit rectifié à la pression atmosphérique (175°-177° ; 748^{mm}) :

$$\mu_{64} = 1,865, \qquad \mu_{128} = 2,482 ;$$

» 2° Avec le même produit rectifié ensuite sous pression réduite avec quelques décigrammes Na^2CO^3 : $\mu_{64} = 0,347$.

» Les divergences proviennent vraisemblablement de ce que les éthers acétylacétiques se décomposent par ébullition sous la pression atmosphérique, en donnant de l'acide déhydracétique.

Malonate de méthyle.

$$\mu_{64} = 0,488, \qquad \mu_{128} = 0,631.$$

Cyanacétate de méthyle.

$\mu_{32} = 0,312$, μ_{64} 0,384, après une heure 0,575.

([1]) Note de M. Haller dans le même fascicule, p. 1193.

([2]) Walden, *Berichte der deutsch. Chem. Gesell.*, t. XXIV, p. 2025 ; 1891.

Malonitrile.

$\mu_{64} = 0,372$ après quinze heures 0,622.

» Pour ces cinq derniers composés, la conductibilité augmentant avec le temps tout en restant extrêmement faible, on ne peut pas affirmer qu'elle ne soit due à une action secondaire de l'eau.

» Pour les éthers diacétylacétique et acétylmalonique, la conductibilité est notable, mais elle augmente avec une rapidité prodigieuse.

Acétylmalonate de méthyle.		*Diacétylacétate d'éthyle.*	
μ_{128} après un quart d'heure...	13,73	μ_{128} après un quart d'heure...	4,22
» une demi-heure....	16,00	» une demi-heure...	5,26

» L'accroissement de la conductibilité s'explique facilement si l'on remarque que ces composés sont des acides plus faibles que l'acide acétique ($\mu_{128} = 16,99$) qui, d'après les recherches de M. James, fait partie des produits de leur décomposition par l'eau.

» Il est à remarquer que *les seuls de ces composés présentant une conductibilité notable sont ceux dans lesquels on devrait admettre, d'après M. Brühl et d'après M. Perkin, l'existence du même groupement* $= \underset{|}{C} - OH$ *à double liaison qu'on trouve dans les acides carboxylés, les phénols, l'acide cyanique normal, le carbostyrile, etc.* L'éther acétylacétique et l'éther malonique pour lesquels la forme cétonique est admise ont une conductibilité sensiblement nulle.

» Il existe une catégorie de ces acides, découverts par M. Haller et renfermant parmi les radicaux négatifs un ou deux radicaux CAz. Ils s'obtiennent dans l'action d'un chlorure acide sur un cyanacétate alcoolique sodé.

» Le μ_∞ de ces acides, nécessaire au calcul de K, a été déterminé expérimentalement au moyen du sel de soude.

Sodium acétylcyanacétate de méthyle.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\mu =$	65,6	70,2	72,6	74,0	76,51	78,06

» La différence $\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,44$ caractérise nettement un acide monobasique.

» En ajoutant aux valeurs de μ les nombres pris dans les Tableaux de M. Bredig, relatifs à tous les autres sels monobasiques jusqu'ici connus ([1]), on trouve pour le μ_∞

([1]) *Zeitsch. für phys. Chem.*, t. XIII, p. 298.

de ce sel 80,46, avec des écarts de $\pm$ 0,8. On en déduit pour l'anion

$$a' = 80,46 - 49,2 = 31,2.$$

Acétylcyanacétate de méthyle $\mu_\infty = 31,2 + 325 = 356$.

$v =$	64	128	256	512	1024
$\mu =$	73,43	98,3	128,5	162,5	199,96
K =	0,084	0,082	0,080	0,075	0,070

$$K = 0,085.$$

Sodium acétylcyanacétate d'éthyle.

$v =$	32	64	128	256	512	1014
$\mu =$	63,58	66,49	69,07	71,13	72,93	74,37

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 10,8.$$

$$\mu_\infty = 77,3 (\pm 0,3), \quad a' = 77,3 - 49,2 = 28,1.$$

Acétylcyanacétate d'éthyle $\mu_\infty = 28,1 - 325 = 353$.

$v =$	64	128	256	512	1024
$\mu =$	65,05	86,56	116,02	146,23	181,41
K =	0,064	0,062	0,063	0,058	0,053

$$K = 0,065.$$

Sodium cyanomalonate d'éthyle.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\mu =$	59,86	64,15	66,9	69,1	70,43	72,02

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,16,$$

$$\mu_\infty = 74,74 (\pm 0,9), \quad a' = 74,74 - 49,2 = 25,5.$$

Cyanomalonate d'éthyle : $\mu_\infty = 25,5 + 325 = 350$.

$v =$	64	118	256	512	1024	2048
$\mu =$	265,30	294,85	309,05	320,75	331,80	330,4
$k =$	3,71	3,50				

$$K = 3,6.$$

» En résumé, les sels de soude des acides cyanométhiniques se comportent au point de vue de la conductibilité d'une façon absolument normale.

» Ces acides, ainsi que l'acétylacétone obéissent à la loi de M. Ostwald (K = const.) autant qu'on pouvait l'espérer de la part de composés renfermant un groupe acide et une fonction éther. Pour plusieurs de ces composés, la chaleur de neutralisation a été déjà déterminée [1], et leur affinité

---

[1] M. Combes, *Bull. Soc. chim.*, t. XLIX, p. 910; MM. Haller et Guntz, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1493.

chimique déduite des mesures thermochimiques concorde avec celle que l'on peut déduire des conductibilités précédentes.

» Enfin, pour les acides homologues, les valeurs de K, par suite l'affinité chimique, vont en diminuant à mesure que le poids moléculaire s'élève.

» La démonstration générale de ces faits sera le sujet de Notes ultérieures [1]. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage des acides volatils dans les vins.* Note de M. E. **Burcker**, présentée par M. Friedel.

« J'ai entrepris une série de recherches en vue de contrôler le degré d'exactitude que comporte, lors du dosage des acides volatils dans les vins, la méthode de distillation à l'aide de la vapeur d'eau telle qu'elle est décrite dans mon *Traité des falsifications*, p. 124.

» J'ai été amené à rechercher aussi quelle était la part qui pouvait revenir, dans l'acidité du produit distillé, aux différents acides fixes ainsi qu'aux sels acides qui existent naturellement dans le vin ou qui peuvent s'y rencontrer à la suite d'altérations ou même de falsifications. En opérant ainsi sur des vins de diverses provenances, je crois avoir déterminé, au moins approximativement, la limite d'acidité volatile au delà de laquelle un vin peut être considéré comme altéré.

» Tout d'abord, pour résoudre la deuxième partie du problème que je m'étais posé, j'ai opéré avec des dissolutions aqueuses des principaux acides et sels acides que l'on peut rencontrer dans le vin, additionnées de 10 pour 100 d'alcool en volume.

» J'ai toujours suivi le même mode opératoire, en distillant, à l'aide de la vapeur d'eau, 50^{cc} de l'une ou de l'autre des solutions employées seules, ou bien 25^{cc} de chacune d'elles, lorsqu'elles étaient employées mélangées deux à deux, et recueillant chaque fois 200^{cc} du produit dans lequel je dosais l'acidité à l'aide de la solution $\frac{N}{10}$ de soude avec la phénolphtaléine comme indicateur.

» Les résultats observés sont les suivants :

---

[1] Ce travail a été fait au laboratoire de M. Haller, à l'Institut chimique de Nancy.

	Quantité réelle existant dans la solution.	Quantité trouvée dans le produit. distillé.
	gr par litre	gr par litre
1. Solution n° 1 (acide acétique)	2,14	2,14
2. Solution n° 2 (acide succinique)	2,18	0,03
3. Solution n° 3 (bitartrate de potasse)	4,8	0
4. Solution n° 4 (acide tartrique)	1	0
5. Solution n° 5 (chlorure de sodium)	1	0
6. Solution n° 6 (acétate de chaux)	1,5	0
7. Parties égales des solutions 1 et 2	»	2,04
8. Parties égales des solutions 3 et 5	»	0
9. Parties égales des solutions 2 et 5	»	0,03
10. Parties égales des solutions 4 et 5	»	0
11. Parties égales des solutions 2 et 6	»	1,07
12. Parties égales des solutions 3 et 6	»	1,11
13. Parties égales des solutions 4 et 6	»	1,11

» On voit, d'après ces expériences, que les acides fixes, libres ou combinés, n'exercent, tout au plus, qu'une action négligeable sur l'acidité du produit distillé, laquelle n'est due qu'aux acides volatils, parmi lesquels l'acide acétique joue le principal rôle; ce dernier, combiné à une base, comme la chaux, par exemple, se retrouvera intégralement dans le produit distillé, si l'on a eu soin d'ajouter un peu d'acide succinique, ou mieux encore d'acide tartrique, et même de bitartrate de potassium, dans le liquide que l'on soumet à la distillation.

» Pour me rendre compte du degré d'exactitude que comporte la méthode de la distillation, j'ai opéré sur un assez grand nombre d'échantillons de vins de diverses provenances, et j'ai comparé les résultats obtenus à ceux qui proviennent du dosage, par différence, des acides volatils, c'est-à-dire par le procédé qui consiste à en déterminer d'abord l'acidité totale et puis celle du résidu de l'évaporation du vin, maintenu pendant trois jours dans le vide à une température moyenne de 17°. (Je me suis assuré que ce temps était suffisant, à cette température, pour la disparition complète des acides volatils.)

» Le Tableau ci-dessous résume ces opérations :

	Acidité totale en SO^4H^2 par litre.	Acidité volatile par distillation en SO^4H^2.	Acidité volatile par différence en SO^4H^2.	Rapport de l'acidité totale à l'acidité volatile. $\frac{AT}{AV}$.
1. Vin rouge (coupage à base de vin rouge d'Algérie, légèrement acide au goût)......	4,99 gr	1,61 gr	1,67 gr	3,09
2. Vin rouge (coupage à base de vin d'Algérie, légèrement acide au goût)...........	5,29	1,63	1,67	3,25
3. Vin rouge (manifestement acide au goût)...........	5,48	1,85	1,95	2,96
4. Vin blanc...................	4,75	0,92	1,01	5,16
5. Vin rouge (coupage à base de vin d'Algérie)...........	4,51	1,32	1,32	3,42
6. Vin blanc..................	5,19	1,29	1,37	4,02
7. Vin rouge (Midi, légèrement acide au goût)..........	4,5	1,44	1,51	3,125
8. Vin blanc (Bordeaux)......	4,41	0,57	0,59	7,74
9. Vin rouge (Perpignan).....	4,5	0,63	0,68	7,14
10. Vin rouge (Bourgogne).....	4,7	0,62	0,70	7,83
11. Vin rouge (Tunisie)........	4,9	1,5	1,60	3,27

» De ces résultats et d'un assez grand nombre d'autres dont je n'ai pas voulu encombrer le Tableau, je crois pouvoir, dès à présent, déduire les conclusions suivantes :

» Dans le dosage des acides volatils des vins, la méthode par distillation à l'aide de la vapeur d'eau donne des résultats suffisamment exacts et comparables à ceux que l'on obtient par le procédé, beaucoup plus long, de l'évaporation dans le vide.

» La limite maxima d'acidité volatile pour les vins de France sains ne dépasse pas $0^{gr},70$ par litre, exprimée en SO^4H^2.

» Cette limite pour les vins d'Algérie et de Tunisie doit être portée à $1^{gr},60$. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Considérations sur les phénomènes chimiques de l'ossification.* Note de M. C. Chabrié, présentée par M. Guyon [1].

« Dans quelques publications faites dans le courant de l'année dernière [2], j'ai établi plusieurs faits relatifs à la Chimie de l'ossification. Je rappellerai les suivants :

» 1° La transformation de la substance fondamentale du cartilage en substance fondamentale osseuse correspond à des réactions chimiques dont les principales sont les suivantes : une substitution du groupe AzH^2 à OH et une oxydation. Cette métamorphose peut s'accomplir sous l'influence de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux, en milieu alcalin, agissant sur cette substance, et cette réaction ne peut pas se faire dans un milieu rendu acide par l'acide lactique.

» 2° Cette substitution, réalisable au laboratoire par l'action des sels ammoniacaux sur la chondrine, paraît se faire dans l'organisme par l'intermédiaire de l'urée, facilement transformable dans les cellules en sels ammoniacaux, dont elle peut être, à la fois, le générateur et le produit.

» Ces faits, tous démontrés par des expériences de Chimie et de Physiologie, m'ont amené à conclure que l'*osséinification* était favorisée surtout par la production intra-organique de l'urée charriée par le sang.

» Je veux montrer actuellement que le sang agit, par ses éléments histologiques, sur les réactions chimiques de la *calcification* des cartilages.

» On sait, en effet, que, seuls, les cartilages qui sont ossifiables contiennent des vaisseaux ; qu'aux chondroplastes se joignent des capillaires sanguins dans les cartilages d'ossification, pas dans les autres, et que dans les os qui n'ont pas été cartilages, il y a une substance amorphe intercellulaire et des vaisseaux. Il est donc hors de doute que les éléments du sang jouent un rôle prépondérant dans l'ossification. Voyons comment : Tout d'abord nous savons que le carbonate d'ammoniaque détruit les globules sanguins [3] et qu'on trouve des globules dans le cartilage au mo-

(1) Travail du laboratoire de Chimie de M. le professeur Guyon à l'hôpital Necker.

(2) Chabrié, *Bulletin de la Société chimique* (Comptes rendus de la séance du 13 avril 1894); *Comptes rendus* (séance du 7 mai 1894); *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. III; décembre 1894.

(3) Beaunis, *Nouveaux Éléments de Physiologie humaine*, 3e édition, t. I, p. 395.

ment de l'ossification. Comme j'ai montré que les sels ammoniacaux étaient nécessaires à la transformation de la partie organique du cartilage, leur présence dans les cellules osseuses en voie de formation n'est pas douteuse; on peut donc admettre que les globules sanguins, subissant leur action, sont détruits dans ces cellules.

» La destruction des globules met en liberté une substance chimique qu'ils contiennent tous : la lécithine.

» Or, on sait que la lécithine agit comme une base faible, capable de fixer de l'acide carbonique ($2^{cc},77$ de CO^2 pour $0^{gr},092$ de lécithine), fait qui m'a suggéré l'expérience suivante :

» Je mélange une solution de phosphate de soude à une solution de bicarbonate de soude et je verse dans le liquide ainsi obtenu une solution de chlorure de calcium. Il se forme un précipité, contenant du phosphate et du carbonate de chaux, que je sépare par filtration du liquide qui le baigne. Dans le liquide filtré, il reste un mélange de ces deux sels, maintenus en dissolution par l'acide carbonique : c'est le liquide n° 1.

» Si maintenant je triture avec de l'eau, à la température ordinaire, de la lécithine et que je filtre, j'obtiens un liquide un peu opalescent, qui contient de la lécithine soit à l'état d'émulsion très fine, soit peut-être en partie à l'état de dissolution. Ce liquide contenant, en tous cas, des proportions notables de lécithine est le liquide n° 2.

» Si je mélange les liquides nos 1 et 2 dans un flacon bien bouché, j'observe la formation immédiate d'un louche qui augmente avec le temps; c'est un dépôt formé de phosphate et de carbonate de chaux. La lécithine a fixé l'acide carbonique qui les maintenait en dissolution et a permis leur précipitation.

» D'où je conclus que la lécithine provenant de la destruction des globules du sang, au sein du cartilage, est la cause, ou au moins l'une des causes prépondérantes de la calcification.

» Si l'os en formation contient de l'acide lactique, comme dans l'ostéomalacie, la matière organique chondrogène ne deviendra pas collagène, ainsi que je l'ai démontré chimiquement, et les sels de chaux seront dissous parce que cet acide dissout les carbonates et phosphates de chaux.

» Mais, de plus, les acides saponifient la lécithine qui, en se décomposant, donnera des acides gras : d'où la présence de ces composés dans les os ostéomalaciques.

» Enfin, j'ai démontré [1] que, dans ces os, une grande partie de la chaux est remplacée par de la magnésie. Cela se comprend si l'on réfléchit

(1) J'ai donné une analyse (in *Thèse Lefèvre*, 1891, p. 61), dans laquelle j'ai trouvé 13,41 de magnésie pour 11,39 pour 100 de chaux et 14 pour 100 de graisses.

que les sels de chaux et de magnésie des acides gras, provenant de la lécithine, ont à peu près le même faible degré de solubilité dans les solutions aqueuses légèrement acidifiées par l'acide lactique, tandis que, dans l'ossification normale, la lécithine n'étant pas saponifiée, ces sels n'existent pas ; et la fixation de l'acide carbonique par la lécithine, qui a pour effet de précipiter les sels de chaux, ne produit pas la précipitation des sels de magnésie.

» Ces considérations et ces faits me paraissent établir l'influence de premier ordre des globules du sang et de la teneur en urée de ce liquide dans les actes chimiques de l'ossification, et nous font comprendre pourquoi, dans les maladies par ralentissement de la nutrition, le squelette est si souvent menacé. Ils apportent, d'une manière plus générale, une contribution à l'étude de la fixation du phosphore sur les éléments anatomiques, puisqu'ils montrent que ce n'est pas le phosphore des phosphates qui se dépose sans l'aide des composés organiques phosphorés, mais que ce n'est pas non plus le phosphore organique qui se fixe en nature sur les tissus. C'est le phosphore organique qui précipite le phosphore minéral.

» Il y a lieu de se demander si, dans la sclérose des vaisseaux, le processus d'envahissement de la substance organique par la substance minérale n'est pas analogue. »

PALÉONTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la flore des dépôts houillers d'Asie Mineure et sur la présence, dans cette flore, du genre* Phyllotheca. Note de M. R. **Zeiller**, présentée par M. Daubrée.

« On a signalé depuis longtemps l'existence d'importants dépôts houillers sur la côte septentrionale de l'Asie Mineure, à l'est et à peu de distance d'Eregli (Héraclée). En 1852, Schlehan a publié une étude sur le bassin d'Amasra ([1]) et a mentionné les végétaux fossiles qu'il y avait recueillis, mais en se bornant en général aux dénominations génériques et en indiquant ses déterminations comme provisoires. En 1867, P. de Tchihatcheff a donné quelques renseignements géologiques sur le bassin d'Eregli ([2]) et y a joint la liste des espèces, fort peu nombreuses, recon-

---

([1]) *Zeitschrift d. deutsch. geol. Gesellschaft*, t. IV, p. 96-142.

([2]) *Asie Mineure. Description physique de cette contrée.* 4e Partié : *Géologie*, t. I, p. 704-710.

nues par Ad. Brongniart dans les empreintes rapportées des mines de Coslou. Enfin, en 1877, ces mêmes gisements de Coslou ont fait l'objet d'une Note de M. l'amiral Spratt, et les quelques plantes récoltées par lui ont été déterminées, au moins génériquement, par M. R. Etheridge (1).

» De ces divers renseignements, il ressortait qu'on avait affaire là à la flore westphalienne, représentée par diverses Fougères d'attribution spécifique incertaine, par des Calamites, des Lépidodendrons, entre autres *Lep. aculeatum*, et des Sigillaires cannelées ; mais il était impossible de préciser davantage le niveau des dépôts d'où provenaient ces empreintes.

» Je me trouve aujourd'hui à même de fixer assez exactement l'âge de cette flore, grâce à l'étude que j'ai pu faire d'une série de fossiles végétaux, comprenant environ 120 échantillons, que je dois à l'obligeance d'un ingénieur hellène, M. Ralli, qui dirige l'exploitation des mines de Coslou, et d'un de ses compatriotes, M. Armas, élève à l'École des Mines de Paris.

» J'ai reconnu, parmi ces empreintes, les espèces suivantes :

» Fougères : *Sphenopteris obtusiloba* Brongt; *Sph. Schillingsi* Andræ; *Sph. Bœumleri* Andræ, très abondant; *Sph. Hœninghausi* Brongt; *Sph.* (*Renaultia*) *Schatzlarensis* Stur (sp.); *Sph.* (*Renaultia*) *Crepini* Stur (sp.); *Sph.* (*Zeilleria*) *Frenzli* Stur (sp.); *Mariopteris muricata* Brongt (sp.), assez fréquent; *Mar.* cf. *acuta* Brongt (sp.); *Alethopteris lonchitica* Schlot. (sp.); *Al. decurrens* Artis (sp.); *Nevropteris gigantea* Sternb. et *Nevr. Schlehani* Stur, assez abondants.

» Sphénophyllées : *Sphenophyllum cuneifolium* Sternb. (sp.).

» Équisétinées : *Calamites Suckowi* Brongt; *Cal. arborescens* Sternb., plusieurs fragments de tiges, dont un muni d'épis; *Cal. ramosus* Artis; *Cal. Schützei* Stur; *Calamophyllites* n. sp., avec feuilles encore en place, semblables à celles du *Cal. varians* de Wettin, mais soudées entre elles jusqu'au tiers environ de leur longueur; *Asterophyllites grandis* Sternb. (sp.); *Ast. rigidus* Sternb. (sp.).

» Lycopodinées : *Lepidodendron aculeatum* Sternb.; *Lep. obovatum* Sternb.; *Lepidostrobus Geinitzi* Schimp; *Lepidophyllum lanceolatum* L. et H.; *Lycopodites carbonaceus* Feist.; *Sigillaria elongata* Brongt; *Sig. Schlotheimi* Brongt; *Sig.* cf. *Boblayi* Brongt; *Sig. mamillaris* Brongt., et *Sig. elegans* Brongt.

» Cordaïtées : *Dorycordaites palmæformis* Gœpp. (sp.); *Cordaites* cf. *principalis* Germar (sp.).

» On peut, d'après cet ensemble d'espèces, et en particulier d'après l'abondance relative des *Sphenopteris Bœumleri*, *Nevropteris gigantea* et *Nevr. Schlehani*, ranger les dépôts de Coslou à la hauteur à peu près de la limite entre l'étage inférieur et l'étage moyen du Westphalien, c'est-à-dire tout à fait au sommet de la *zone du Nevropteris Schlehani*, ou à l'extrême

(1) *Quart. Journ. geol. Soc. of London*, t. XXXIII, p. 524-533.

base de la *zone des Lonchopteris*. Il n'est pas sans intérêt de constater la présence, dans cette flore, de certaines espèces telles que *Sphenopteris Bœumleri* et *Calamites arborescens*, qui, fréquentes dans l'Europe centrale, n'ont été jusqu'à présent observées ni dans le bassin franco-belge, ni en Angleterre, ni en Amérique, et qui semblent ainsi avoir eu une extension beaucoup moindre que la plupart de leurs contemporaines.

» Outre les formes, depuis longtemps connues, que je viens d'énumérer, j'ai rencontré dans les empreintes de Coslou un type générique d'Equisétinée qui, jusqu'ici, ne s'était jamais montré dans la flore westphalienne, à savoir un *Phyllotheca* bien caractérisé. On sait que les divers représentants de ce genre ont été observés soit en Australie, aussi bien dans les dépôts secondaires que dans les dépôts permo-houillers, soit dans le permo-trias de l'Inde, et associés dans ces deux cas à la « flore à *Glossopteris* », soit dans les dépôts charbonneux de l'Altaï et de la Tongouska inférieure, rapportés au Jurassique, soit dans le Jurassique de Sibérie, soit enfin dans le Jurassique du Véronais où M. de Zigno en a trouvé deux espèces, les seules qui attestent avec certitude l'existence du genre en Europe. Le genre *Phyllotheca* semble ainsi être surtout australien et asiatique et, de plus, on était fondé à le regarder comme un type beaucoup plutôt secondaire que paléozoïque. Aussi sa présence au milieu de la flore westphalienne normale constitue-t-elle un fait entièrement nouveau et offre-t-elle un réel intérêt.

» L'espèce de Coslou se rapproche, d'une part, du *Phyll. australis* Brongt., d'autre part, du *Phyll. equisetitoides* Schmalh. : les feuilles, soudées en gaine lâche à la base sur 1^{mm} à 3^{mm} de longueur, suivant l'ordre des rameaux, s'étalent ensuite presque horizontalement, et affectent une forme étroitement linéaire-lancéolée; longues de 15^{mm} à 20^{mm} sur les plus gros rameaux, elles n'ont plus sur les derniers ramules que 3^{mm} à 4^{mm} de longueur et prennent alors une certaine ressemblance avec l'*Annularia galioides* L. et H. (sp.). Je me propose de donner à cette espèce le nom de *Phyllotheca Rallii*.

» Je dois ajouter ici que l'indication, donnée par M. R. Etheridge comme par Schlehan, de la présence dans cette même flore du genre *Glossopteris*, qui, en réalité, paraît être exclusivement austro-africain et australo-indien, doit être attribuée simplement à l'emploi de ce nom générique dans le sens où Ad. Brongniart l'avait appliqué en 1822 à son *Filicites* (*Glossopteris*) *dubius*, devenu plus tard le type du genre *Lepidophyllum*. La communication qu'a bien voulu me faire M. le Dr H. Woodward, d'un

dessin de l'échantillon signalé comme *Glossopteris* par M. R. Etheridge, m'a, en effet, permis de reconnaître en lui le *Lepidophyllum lanceolatum* L. et H., de sorte qu'il n'y a là rien que de parfaitement normal.

» Outre les espèces précédemment énumérées, l'envoi de M. Ralli comprend quelques empreintes provenant de localités voisines, à savoir, notamment, de Kirechlik, un petit gisement de charbon à 10^{km} au sud-ouest de Coslou, et de Seefedler, à 20^{km} environ au sud-sud-ouest de Coslou. A Kirechlik, les *Sphenopteris distans* Sternb. et *Diplotmema dissectum* Brongt (sp.) dénotent nettement la flore du Culm. A Seefedler, la présence des *Pecopteris abbreviata* Brongt, *Nevropteris Scheuchzeri* Brongt, *Nevr. rarinervis* Bunb., *Dictyopteris sub-Brongniarti* G. E., avec un *Pecopteris* nouveau, *Pec. Armasi* n. sp., atteste un niveau notablement plus élevé qu'à Coslou. On reconnaît là en effet les espèces les plus caractéristiques de la région supérieure du Westphalien, de ce que j'ai appelé la *zone du Dict. sub-Brongniarti*. Peut-être les dépôts houillers d'Amasra, où Schlehan signale de nombreux *Pecopteris*, appartiennent-ils à ce même niveau.

» En tout cas, les différences d'âge que l'étude de la flore révèle entre les trois groupes de Kirechlik, de Coslou et de Seefedler, prouvent que la série houillère présente en Asie Mineure, tout au moins au point de vue géologique, un développement considérable. »

ÉCONOMIE RURALE. — *Sur la chlorose des vignes américaines et son traitement par l'acide sulfurique*. Note de MM. Gastine et Degrully, présentée par M. Aimé Girard.

« La chlorose des vignes américaines sévit gravement dans nombre de terres calcaires et constitue l'obstacle le plus grand à l'utilisation des cépages particulièrement résistants au phylloxera, tels que les *Riparia* et les *Rupestris*. Cette affection, dont les causes sont encore bien obscures, a cédé dans beaucoup de cas à l'emploi du sulfate de fer en solutions concentrées, appliqué par badigeonnages sur les tailles fraîches de la vigne en automne, suivant la méthode du Dr Rassiguier.

» Cette méthode de traitement a été appliquée avec succès sur des milliers d'hectares, mais son mode d'action est inconnu. Nous avons pensé que des études nouvelles pourraient peut-être nous le faire connaître.

» Dans ce but, nous avons, le 26 octobre 1894, recueilli aux environs de Montpellier, dans la propriété de M. Martin, qui avait expérimenté

méthodiquement les badigeonnages suivant la méthode Rassiguier, des échantillons de feuilles pour les analyser.

» Ces feuilles ont été prises sur des Riparias greffés en Aramons et Carignanes. Le premier échantillon est exempt de chlorose, le deuxième fortement chlorosé, le troisième provient de rangées badigeonnées, dont les souches avaient reverdi et s'étaient rétablies sous l'influence du traitement. Un quatrième échantillon a été récolté à Montpellier, sur un Riparia, greffé en Syrah, dans la propriété de l'un de nous. Enfin, deux autres échantillons de feuilles ont été pris, le 31 octobre, à Marseille, sur des vignes françaises, cultivées dans un jardin fertile à sol calcaire ; le n° 5 était composé de feuilles vertes encore très adhérentes ; le n° 6 était constitué par des feuilles prêtes à tomber et colorées en jaune.

» Le Tableau qui suit donne dans sa première partie les résultats de l'analyse chimique des cendres de ces divers lots de feuilles. Dans la deuxième partie, on a rapporté par le calcul ces résultats à 100 parties de feuilles séchées à 100° C.

	I. — Analyse des cendres.						II. — Composition rapportée aux feuilles.					
	Vignes américaines.				Vignes françaises.		Vignes américaines.				Vignes françaises.	
Corps dosés.	Non chlorosées. 26 oct.	Chlorosées. 26 oct.	Traitées par procédé Rassiguier. 26 oct.	Chlorosées. 28 oct.	Feuilles vertes adhérentes. 31 oct.	Feuilles jaunes tombantes. 31 oct.	Non chlorosées. 26 oct.	Chlorosées. 26 oct.	Traitées par procédé Rassiguier. 26 oct.	Chlorosées. 28 oct.	Feuilles vertes adhérentes. 31 oct.	Feuilles jaunes tombantes 31 oct.
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Cendres pour 100 de feuilles sèches....	13	21,9	16	17,5	13	15,2	13	21,9	16	17,5	13	15,2
Azote pour 100 de feuilles sèches....	»	»	»	»	»	»	1,87	1,57	1,79	1,172	2,318	1,97
Chaux..............	41,80	42,00	42,00	45,724	34,664	37,88	5,44	9,20	6,72	8,001	4,506	5,758
Potasse.............	3,155	0,855	2,667	1,465	14,527	12,852	0,410	0,330	0,426	0,256	1,888	1,953
Soude...............	0,768	0,099	0,393	0,311	0,739	0,690	0,100	0,020	0,063	0,054	0,096	0,105
Magnésie...........	6,300	5,618	7,218	5,249	4,199	4,334	0,800	1,230	1,154	0,918	0,545	0,658
Sesquioxyde de fer..	0,403	0,779	0,526	0,841	0,942	0,904	0,052	0,170	0,084	0,147	0,122	0,137
Oxyde de manganèse.	0,350	0,290	0,300	0,200	0,200	0,178	0,045	0,063	0,048	0,035	0,026	0,027
Oxyde de cuivre....	1,064	0,501	0,626	1,627	traces.	traces.	0,140	0,110	0,100	0,284	traces.	traces
Acide phosphorique.	2,538	1,529	2,089	2,187	3,430	2,811	0,330	0,334	0,334	0,383	0,446	0,427
Acide sulfurique....	2,537	1,234	2,030	2,058	10,650	10,660	0,330	0,270	0,325	0,360	1,384	1,620
Silice..............	9,670	17,450	11,400	7,750	7,480	8,310	1,260	3,821	1,824	3,356	0,972	1,263
Chlore..............	0,474	0,326	1,081	0,753	1,840	1,827	0,061	0,071	0,173	0,132	0,239	0,277

Les vignes françaises n'ont pas reçu de traitements cupriques en 1894.

» Les feuilles des vignes chlorosées sont beaucoup plus riches en cendres que celles des vignes saines et, par ce fait seul, suivant que l'on envisage simplement la composition centésimale des cendres ou bien celle

des feuilles qui en est déduite par le calcul, on peut être entraîné à des conclusions divergentes.

» Ainsi, la teneur en chaux n'offre, pour les trois premiers échantillons, que peu de différence si l'on considère la composition des cendres, tandis qu'au contraire l'accumulation de la chaux apparaît manifestement pour les vignes chlorosées si l'on examine les résultats des analyses rapportées à 100 de feuilles sèches; il en est de même pour la magnésie. La silice est beaucoup plus abondante dans les feuilles chlorosées. Si l'on envisage la composition des cendres, la potasse, la soude, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique manquent dans les feuilles chlorosées; les différences sont moins sensibles quand on considère les mêmes dosages rapportés aux feuilles.

» Pour l'oxyde de fer, les feuilles chlorosées en renferment davantage que les feuilles saines. Les feuilles de vignes traitées et qui ont reverdi offrent une teneur intermédiaire. La même remarque peut être faite pour la chaux et pour la silice dont les teneurs, pour les feuilles traitées, sont plus faibles que pour les feuilles chlorosées et intermédiaires avec celles des feuilles saines.

» M. Joulie, en 1888, avait signalé déjà la richesse plus grande en fer des vignes chlorosées, et l'on sait, d'autre part, que les vignes jaunissent même dans des terres abondamment pourvues d'oxyde de fer. Donc le défaut de fer ne peut être considéré comme la cause de la chlorose des vignes américaines, et ce n'est pas à cet agent qu'il faut rapporter l'action favorable des badigeonnages.

» Si le fer n'agit pas, c'est donc l'acide sulfurique qui produit l'amélioration constatée. Le taux de cet acide est beaucoup moindre, en effet, dans les cendres des vignes chlorosées que dans celles des vignes saines. L'analyse des feuilles de vignes françaises n'a pas été faite à titre comparatif avec les précédentes; elle avait pour but de rechercher à quel taux l'acide sulfurique pouvait être fixé par les feuilles de vignes, lorsque le sol qui nourrit la plante est riche en ce composé. Or cet acide s'est fixé en quantité très importante et, fait à remarquer, les vignes ont assimilé parallèlement une proportion très élevée de potasse.

» L'observation de ce fait, le verdissement des vignes sous l'influence du soufre et de ses composés, les résultats souvent remarquables du plâtrage de la vigne signalés par M. Oberlin, toutes ces considérations nous ont amenés à penser que les bons effets du traitement Rassiguier étaient dus à l'acide sulfurique du sulfate ferreux et, pour vérifier cette hypothèse, nous avons institué une série d'expériences comparatives. L'une de ces

expériences a été faite le 20 octobre et le 6 novembre dans une vigne nettement chlorosée (greffée sur *Riparia*) appartenant à l'un de nous.

» Jusqu'à ce jour, il est impossible de reconnaître à l'aspect les rangées traitées à l'acide sulfurique (à 10 pour 100) de celles traitées au sulfate de fer : l'action semble avoir été identique dans les deux cas. Un résultat semblable a été obtenu dans le champ d'expériences institué par la Société centrale d'Agriculture de l'Hérault.

» Il serait toutefois prématuré de conclure dès maintenant. Nous nous proposons de suivre ces expériences pratiques et de continuer l'étude même des vignes chlorosées. La présente Note n'est qu'une première contribution dans la série des recherches que nous avons entreprises. »

MÉDECINE. — L'oïdium albicans, *agent pathogène général. Pathogénie des désordres morbides.* Note de MM. **Charrin** et **Ostrowsky** ([1]), présentée par M. Ch. Bouchard.

« Nous avons rencontré dans un abcès sous-maxillaire, chez une femme convalescente de fièvre puerpérale, un organisme différent des agents pyogènes ordinaires. Les cultures sur divers milieux, les inoculations, les réactions histo-chimiques, les produits de sécrétion, etc., ont montré que cet organisme n'était autre que le muguet, que l'oïdium albicans ([2]).

» Ce parasite, on le sait, est pathogène; plus d'une fois on l'a rencontré chez l'homme en dehors des cavités communiquant avec l'air; l'étude de la maladie qu'il détermine chez l'animal ([3]), à côté de détails connus, nous a révélé des faits nouveaux, intéressants surtout au point de vue de la physiologie pathologique des désordres morbides.

» Un premier point, mis en lumière par l'inoculation sous-cutanée, c'est qu'il convient d'ajouter ce végétal à la liste des germes capables de provoquer la suppuration, comme aussi la phagocytose.

» Un second point a trait aux lésions mécaniques, directes, qu'il engendre. Ce muguet obstrue les vaisseaux, occasionne des troubles circulatoires, des modifications nutritives locales. De plus, il traverse les membranes avec facilité; il passe en abondance du rein dans l'urine, du sang dans l'intestin.

» En franchissant ces membranes, il fait naître d'importantes altéra-

---

([1]) Travail du laboratoire de M. Bouchard.

([2]) Recherches de Vuillemin, de Rodais.

([3]) Observations de MM. Roux, Linossier, Lichteim, Grawitz, Grasset, etc.

tions; il détermine, en particulier, une entérite pseudo-membraneuse, glaireuse, phénomène propre à éclairer la pathogénie des accidents de cet ordre, si fréquents dans l'espèce humaine.

» Un côté intéressant de cette étude, c'est que ce parasite, qui se multiplie un peu partout, causant une série de lésions directes, recherche de préférence le tissu rénal, ou, du moins, pullule dans ce tissu plus abondamment que dans les autres organes. On aurait pu croire, en se basant sur les effets favorables de l'addition du glucose, du lévulose aux cultures, à des affinités plus marquées pour la glande hépatique; dans cette glande, au contraire, la végétation est des plus médiocres. D'autre part, si l'on rapproche de ce fait cette autre donnée, à savoir que le glycogène est pour l'oïdium albicans un mauvais aliment, on est conduit à conclure que ce végétal sait reconnaître que, dans le foie, il existe peu de sucre à l'état libre. Ce végétal distingue la constitution chimique d'un milieu spécial; si, de nouveau, la discussion s'engageait sur la teneur de ce milieu hépatique en sucre proprement dit, cette constatation fournirait un argument.

» Une variété de muguet, recueillie dans la bouche d'un enfant, puis cultivée, a permis de reproduire ces localisations rénales.

» Grâce à ce développement excessif, le rein n'est plus qu'un feutrage formé par les filaments de ce champignon; aussi sa fonction sécrétoire va-t-elle en s'éteignant. On voit alors, tandis que l'albuminurie augmente, la toxicité de l'urine, d'abord accrue, fléchir; on voit, inversement, le pouvoir nocif du sérum du sang de l'animal atteint s'accentuer; ce sérum tue plus aisément les souris. Parallèlement se montrent des symptômes d'urémie, de l'entérite, de l'hypothermie succédant à de l'hyperthermie, du rétrécissement des pupilles, de la somnolence, etc. En définitive, les altérations mécaniques causées par la présence de ce champignon font que l'organe atteint cesse de fonctionner régulièrement; dans ce cas particulier, on voit naître des signes non douteux d'auto-intoxication.

» En revanche, cet agent agit médiocrement à distance; s'il intervient plus énergiquement que les bactéries par les effets directs, pour ainsi dire traumatiques, il utilise moins activement ses propres sécrétions pour créer des perturbations. Avec de petites quantités, on ne provoque guère que des augmentations de température; encore convient-il, à cet égard, de tenir compte des propriétés du bouillon. Pour amener la mort, des doses considérables, 30^{cc} à 40^{cc} par kilogramme, sont nécessaires, même en choisissant une culture à pullulation abondante.

» D'autre part, au niveau des colonies, au sein des tissus, l'examen histologique révèle des détériorations profondes; tontefois, ces détériorations

vont en s'atténuant à mesure que l'on s'écarte de ces colonies; l'effet nuisible n'a pas, comme pour les microbes, un rayonnement accentué.

» D'ailleurs on ne décèle pas, ordinairement, des modifications notables du côté de la glycémie, du côté du glycogène, de l'isotonie des globules rouges, de l'oxygène, des gaz du sang (1), etc., modifications éloignées fréquentes au cours des affections bactériennes et consistant principalement dans des diminutions.

» Ces produits solubles du muguet, du moins dans les conditions où nous nous sommes placés, sont également impuissants à faire apparaître une immunité solide; il faut, pour accroître la résistance, inoculer sous la peau des doses successives de virus vivant, mais faible.

» En somme, l'étude de la maladie générale que détermine l'inoculation de l'oïdium albicans révèle, au point de vue de la pathogénie, de la physiologie pathologique des désordres morbides, toute une série de processus propres à ce champignon. Si l'on compare ces processus à ceux que mettent en œuvre les bactéries, on constate des analogies, plus encore des différences (2). »

La séance est levée à 4 heures un quart. M. B.

ERRATA.

(Séance du 27 mai 1895.)

Note de M. *de Jonquières*, Sur une question d'Algèbre, etc. :

Page 1139, ligne 4 en remontant, *au lieu de* fonctions algébriques..., *lisez* fonctions algébriques isonomes (c'est-à-dire composées d'un même nombre de termes).

Page 1142, ligne 20, *au lieu de* $1 = \lambda^n = \lambda_2^n$, *lisez* $1 = \lambda_1^n - \lambda_2^n$.

Même page, ligne 10 en remontant, *au lieu de* fonctions algébriques, binomes..., *lisez* fonctions algébriques isonomes, binomes....

---

(1) Recherches de Kaufmann, de Langlois, d'Abelous.

(2) Ces analogies, ces différences existent à d'autres égards : influence des doses, de la quantité, de la qualité, de la porte d'entrée, de l'espèce animale, des antiseptiques, du sucre, etc.